

**Struktur und Dynamik  
von Wasserstoffbrücken  
in Hydroxyalkyl-2-tetrazenen**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie  
der Universität Essen

vorgelegt von

**BERND HERMANN PORATH**

aus Duisburg

2001

|                       |                         |
|-----------------------|-------------------------|
| Prüfungsvorsitzender: | Prof. Dr. R. Boese      |
| Referent:             | Prof. Dr. P. Rademacher |
| Korreferent:          | Prof. Dr. F.-G. Klärner |
| Tag der Disputation:  | 10. Juli 2001           |

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis April 2001 am Institut für Organische Chemie der Universität Essen angefertigt. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. P. Rademacher

für die interessante Themenstellung und die mir stets gewährte freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Bei Herrn Prof. Dr. R. Boese bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes sowie die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. R. Sustmann und W. Sicking danke ich für die Überlassung des Programmes PERGRA.

Für das sehr angenehme Arbeitsklima möchte ich mich bei allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie recht herzlich bedanken.

Für die Erstellung zahlreicher Analysen, die Beantwortung fachspezifischer Fragen sowie sonstiger Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich Frau K. Brauner, Frau V. Hiltenkamp, Frau U. Lottermoser, Herrn U. Albersmeyer, Herrn H. Bandmann, Herrn D. Bläser, Herrn W. Karow, Herrn K. Kowski, Herrn R. Poppek, Herrn Dr. T. Schaller und Herrn W. Sicking.

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                                                                                                  |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                                                                                                                | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Problemstellung und Arbeitsprogramm</b>                                                                                                       | <b>4</b>  |
| <b>3</b> | <b>Verwendete Methoden</b>                                                                                                                       | <b>9</b>  |
| 3.1      | IR-Spektroskopie (O-H- und N-H-Absorption)                                                                                                       | 9         |
| 3.2      | <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie                                                                                                                 | 9         |
| 3.3      | <sup>15</sup> N-NMR-Spektroskopie                                                                                                                | 10        |
| 3.4      | Röntgenstrukturanalyse                                                                                                                           | 11        |
| 3.5      | Photoelektronenspektroskopie                                                                                                                     | 12        |
| 3.6      | Theoretische Methoden                                                                                                                            | 14        |
| <b>4</b> | <b>Darstellung der Verbindungen</b>                                                                                                              | <b>17</b> |
| 4.1      | Darstellung von 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen ( <b>1</b> )                                                                       | 17        |
| 4.2      | Darstellung von 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen ( <b>2</b> )                                                                       | 18        |
| 4.3      | Darstellung von 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen ( <b>3</b> )                                                                           | 19        |
| 4.4      | Darstellung von 1,1,4,4-Tetrakis(methoxyethyl)-2-tetrazen ( <b>4</b> )                                                                           | 20        |
| 4.5      | Darstellung von 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen ( <b>5</b> )                                                                       | 21        |
| 4.6      | Darstellung von 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen ( <b>6</b> )                                                                       | 22        |
| 4.7      | Darstellung von 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(hydroxyethyl)-2-tetrazen ( <b>7</b> )                                                                       | 22        |
| 4.8      | Darstellung von 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(methoxyethyl)-2-tetrazen ( <b>8</b> )                                                                       | 23        |
| 4.9      | Umsetzung von 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)hydrazin ( <b>30</b> ) und 1-Benzyl-1-(methoxyethyl)hydrazin ( <b>31</b> ) mit gelbem Quecksilber(II)oxid | 24        |
| <b>5</b> | <b>Quantenchemische Berechnungen</b>                                                                                                             | <b>27</b> |
| 5.1      | Modelltheoretische Untersuchungen                                                                                                                | 27        |
| 5.2      | 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen ( <b>1</b> )<br>1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen ( <b>2</b> )                         | 32        |
| 5.3      | 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen ( <b>3</b> )<br>1,1,4,4-Tetrakis(methoxyethyl)-2-tetrazen ( <b>4</b> )                                 | 40        |
| 5.4      | 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen ( <b>5</b> )<br>1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen ( <b>6</b> )                         | 47        |
| 5.5      | 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dibenzyl-2-tetrazen ( <b>7</b> )<br>1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dibenzyl-2-tetrazen ( <b>8</b> )                         | 52        |
| 5.6      | Struktur und Stabilität Hydroxyalkyl-substituierter 2-Tetrazene                                                                                  | 57        |

|          |                                                            |           |
|----------|------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>6</b> | <b>Strukturanalysen</b>                                    | <b>59</b> |
| <b>7</b> | <b>Spektroskopische Untersuchungen</b>                     | <b>68</b> |
| 7.1      | IR-Spektroskopie                                           | 68        |
| 7.2      | <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie                           | 70        |
| 7.3      | <sup>15</sup> N-NMR-Spektroskopie                          | 72        |
| <b>8</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                     | <b>75</b> |
| <b>9</b> | <b>Experimenteller Teil</b>                                | <b>80</b> |
| 9.1      | Verwendete Geräte und Methoden                             | 80        |
| 9.1.1    | Kernresonanzspektren                                       | 80        |
| 9.1.2    | Infrarotspektren                                           | 80        |
| 9.1.3    | Massenspektren                                             | 80        |
| 9.1.4    | Röntgenstrukturanalysen                                    | 81        |
| 9.1.5    | Elementaranalysen                                          | 81        |
| 9.1.6    | Schmelzpunkte                                              | 81        |
| 9.1.7    | Quantenchemische Berechnungen                              | 81        |
| 9.2      | Synthese der Verbindungen                                  | 82        |
| 9.2.1    | 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen ( <b>1</b> ) | 82        |
| 9.2.1.1  | 1-Hydroxyethyl-1-methylnitrosamin ( <b>12</b> )            | 82        |
| 9.2.1.2  | 1-Hydroxyethyl-1-methylhydrazin ( <b>13</b> )              | 83        |
| 9.2.1.3  | 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen ( <b>1</b> ) | 84        |
| 9.2.2    | 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen ( <b>2</b> ) | 86        |
| 9.2.2.1  | 1-Methoxyethyl-1-methylnitrosamin ( <b>14</b> )            | 86        |
| 9.2.2.2  | 1-Methoxyethyl-1-methylhydrazin ( <b>15</b> )              | 87        |
| 9.2.2.3  | 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen ( <b>2</b> ) | 88        |
| 9.2.3    | 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen ( <b>3</b> )     | 89        |
| 9.2.3.1  | 1,1-Dihydroxyethylnitrosamin ( <b>17</b> )                 | 89        |
| 9.2.3.2  | 1,1-Dihydroxyethylhydrazin ( <b>18</b> )                   | 90        |
| 9.2.3.3  | 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen ( <b>3</b> )     | 91        |
| 9.2.4    | 1,1,4,4-Tetrakis(methoxyethyl)-2-tetrazen ( <b>4</b> )     | 92        |
| 9.2.4.1  | 1,1-Dimethoxyethylnitrosamin ( <b>19</b> )                 | 92        |
| 9.2.4.2  | 1,1-Dimethoxyethylhydrazin ( <b>20</b> )                   | 94        |
| 9.2.4.3  | 1,1,4,4-Tetrakis(methoxyethyl)-2-tetrazen ( <b>4</b> )     | 95        |
| 9.2.5    | 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen ( <b>5</b> ) | 96        |

|           |                                                                                |            |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 9.2.5.1   | 1-Acetyl-2-hydroxyethyl-2-phenylhydrazin ( <b>22</b> )                         | 96         |
| 9.2.5.2   | 1-Hydroxyethyl-1-phenylhydrazin ( <b>23</b> )                                  | 97         |
| 9.2.5.3   | 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen ( <b>5</b> )                     | 99         |
| 9.2.6     | 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen ( <b>6</b> )                     | 100        |
| 9.2.6.1   | N-Nitroso-N-(hydroxyethyl)anilin ( <b>25</b> )                                 | 100        |
| 9.2.6.2   | N-Nitroso-N-(methoxyethyl)anilin ( <b>26</b> )                                 | 101        |
| 9.2.6.3   | 1-(Methoxyethyl)-1-phenylhydrazin ( <b>27</b> )                                | 102        |
| 9.2.6.4   | 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen ( <b>6</b> )                     | 104        |
| 9.2.6     | 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(hydroxyethyl)-2-tetrazen ( <b>7</b> )                     | 105        |
| 9.2.6.1   | 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)nitrosamin ( <b>29</b> )                              | 105        |
| 9.2.6.2   | 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)hydrazin ( <b>30</b> )                                | 107        |
| 9.2.6.3   | Syntheseversuch von 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(hydroxyethyl)-2-tetrazen ( <b>7</b> ) | 108        |
| 9.2.6.4   | 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(hydroxyethyl)-2-tetrazen ( <b>7</b> )                     | 109        |
| 9.2.7     | 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(methoxyethyl)-2-tetrazen ( <b>8</b> )                     | 111        |
| 9.2.7.1   | 1-Benzyl-1-(methoxyethyl)nitrosamin ( <b>31</b> )                              | 111        |
| 9.2.7.2   | 1-Benzyl-1-(methoxyethyl)hydrazin ( <b>32</b> )                                | 113        |
| 9.2.7.3   | Syntheseversuch von 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(methoxyethyl)-2-tetrazen ( <b>8</b> ) | 114        |
| 9.2.7.4   | 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(methoxyethyl)-2-tetrazen ( <b>7</b> )                     | 115        |
| <b>10</b> | <b>Röntgenstrukturanalysen</b>                                                 | <b>117</b> |
| 10.1      | Allgemeine Daten und Meßparameter                                              | 117        |
| 10.2      | 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen ( <b>3</b> )                         | 119        |
| 10.3      | 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen ( <b>5</b> )                     | 121        |
| <b>11</b> | <b>Literatur</b>                                                               | <b>128</b> |

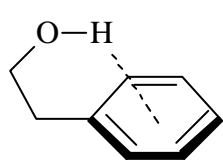
## 1 Einleitung

In einigen stark polaren kovalenten Wasserstoffverbindungen elektronegativer Elemente zeigt das Wasserstoffatom eine noch merklich ausgeprägte Feldwirkung. Bei genügender Annäherung von Atomen mit einsamen Elektronenpaaren oder Atomgruppierungen mit  $\pi$ -Elektronen, also mit beweglichen Elektronen, kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Latimer und Rodebush erkannten 1920 erstmals die volle Bedeutung dieser Art der Wechselwirkung.<sup>[1]</sup>

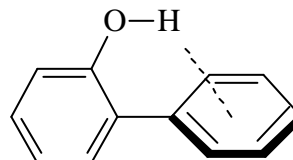
Die Wasserstoffbrückenbindung  $X-H\cdots Y$  ist hauptsächlich elektrostatischer Natur, ihre Bindungsenergie liegt zumeist zwischen 8 und 30 kJ/mol. Die Bindungsstärke beträgt damit nur ca. 10 % einer gewöhnlichen kovalenten Bindung. Gegenüber den *van der Waals*-Kräften zwischen Molekülen, deren Bindungsenergien nur einige kJ mol<sup>-1</sup> betragen, ist die Wasserstoffbrückenbindung jedoch um ein Vielfaches stärker. Nur *charge transfer*-Molekülkomplexe besitzen ähnlich hohe zwischenmolekulare Bindungsenergien.

Zur Beschreibung der Geometrie von Wasserstoffbrückenbindungen wurden in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen durchgeführt.<sup>[2, 3]</sup> Eine  $X-H\cdots Y$ -Brücke wird durch die Atomabstände  $X-H$ ,  $H\cdots Y$  und  $X\cdots Y$  definiert. Statt des letztgenannten Abstandes kann alternativ auch der Bindungswinkel  $X-H\cdots Y$  verwendet werden. Ist der  $H\cdots Y$ -Abstand kleiner als die Summe der *van der Waals*-Radien von Wasserstoff und Y, so kann mit hoher Wahrscheinlichkeit von einer Wasserstoffbrücke ausgegangen werden.

Ist der Abstand größer als die Summe der *van der Waals*-Radien, ist eine Wasserstoffbrücke jedoch keinesfalls ausgeschlossen. Dies ist insbesondere bei den sog. *schwachen* Wasserstoffbrücken von großer Bedeutung, die z. B. vom Typ  $O-H\cdots\pi$  sind, wie im 2-Phenylethanol oder im *o*-Hydroxybiphenyl.<sup>[4]</sup>



2-Phenylethanol



*o*-Hydroxybiphenyl

Weitere Beispiele für schwache Wasserstoffbrücken sind  $C-H\cdots N$ -,  $C-H\cdots O$ - und  $C-H\cdots \pi$ -Brücken. Die große Bedeutung dieser schwachen Art der Wechselwirkung wurde in jüngster Zeit erkannt.<sup>[5]</sup>

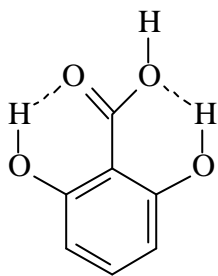
Die Wasserstoffbrückenbindung ist die wichtigste zwischenmolekulare Wechselwirkung. Ihr kommt bei der supramolekularen Chemie, bei der molekularen Erkennung, sowie bei der Selbstorganisation und Replikation von Materie die entscheidende Bedeutung zu.<sup>[6, 7]</sup> Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken ergeben sich strukturelle Änderungen, besonders die elektronische Struktur und die Ladungsverteilung des Akzeptormoleküls werden modifiziert. Dementsprechend lassen sich stabilisierende und destabilisierende Effekte von Wasserstoffbrücken unterscheiden.<sup>[8 - 13]</sup>

Wasserstoffbrücken üben einen starken Einfluß auf die Stabilität ungewöhnlicher Konformationen aus, so sind z. B. die Strukturen von Proteinen und Nucleinsäuren durch das Auftreten von Wasserstoffbrücken zu erklären. Weiterhin können Reaktionen durch Wasserstoffbrücken beschleunigt werden, zum einen durch die Destabilisierung von Edukten (Substrat-Aktivierung), zum anderen durch die Stabilisierung von Übergangszuständen, was insbesondere bei enzymkatalysierten Reaktionen von großer Bedeutung ist.<sup>[8 - 11]</sup>

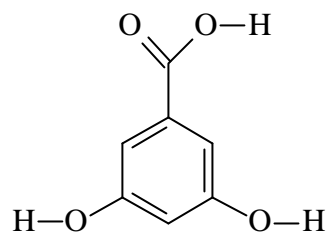
Wasserstoffbrücken können *intermolekular* oder *intramolekular* ausgebildet werden, auch Mischformen sind möglich. Durch die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken und mit der dadurch verursachten Änderung der Geometrie und der elektronischen Struktur der gebundenen Partner unterscheiden sich Wasserstoffbrückensysteme in ihren physikalischen Eigenschaften signifikant von vergleichbaren Systemen, in denen die einzelnen Teilchen als Monomere vorliegen. Insbesondere physikalische Größen, die den Zustand des Gesamtsystems charakterisieren, können erheblich verändert werden. Dazu gehören z. B. Schmelz- und Siedepunkt, Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie, Viskosität, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit.

Intramolekulare Wasserstoffbrücken treten dagegen innerhalb eines Moleküls auf, wodurch besonders die chemischen Eigenschaften der Verbindung, wie z. B. Acidität bzw. Basizität, verändert werden. Ein Beispiel dafür ist die 2,6-Dihydroxybenzoesäure, deren Acidität durch intramolekulare Wasserstoffbrücken ca. zehnmal so groß ist wie die der 3,5-Dihydroxybenzoesäure, die keine intramolekularen Wasserstoffbrücken ausbildet.<sup>[4]</sup>



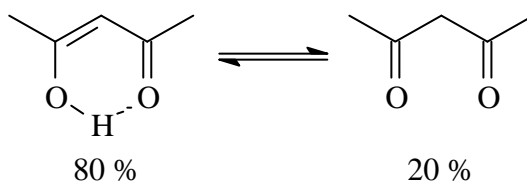


2,6-Dihydroxybenzoesäure  
 $pK_s = 2.94$



3,5-Dihydroxybenzoesäure  
 $pK_s = 4.04$

Intramolekulare Wasserstoffbrücken können außerdem die Lage von tautomeren Gleichgewichten beeinflussen. So ist z. B. im Acetylaceton die Enolform um 3.4 kJ/mol stabiler als die der 1,3-Dicarbonylform.<sup>[4]</sup> Der Grund dafür ist eine intramolekulare Wasserstoffbrücke, die in der Enolform einen sechsgliedrigen ebenen Ring mit konjugierten Doppelbindungen, also ein energetisch günstiges System, ausbildet.



## 2 Problemstellung und Arbeitsprogramm

2-Tetrazene bestehen aus einer Kette von vier Stickstoffatomen mit zentraler Doppelbindung und sind damit isoelektronisch zum Butadien-Dianion. In der planaren Struktur existieren drei besetzte  $\pi$ -Orbitale ( $\pi_1 - \pi_3$ ), von denen das höchste (HOMO) antibindend ist. Das folgende Orbitalkorrelationsdiagramm<sup>[14]</sup> von Azomethan, Dimethylamin und 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen (**TMT**) veranschaulicht die elektronische Struktur der 2-Tetrazene.

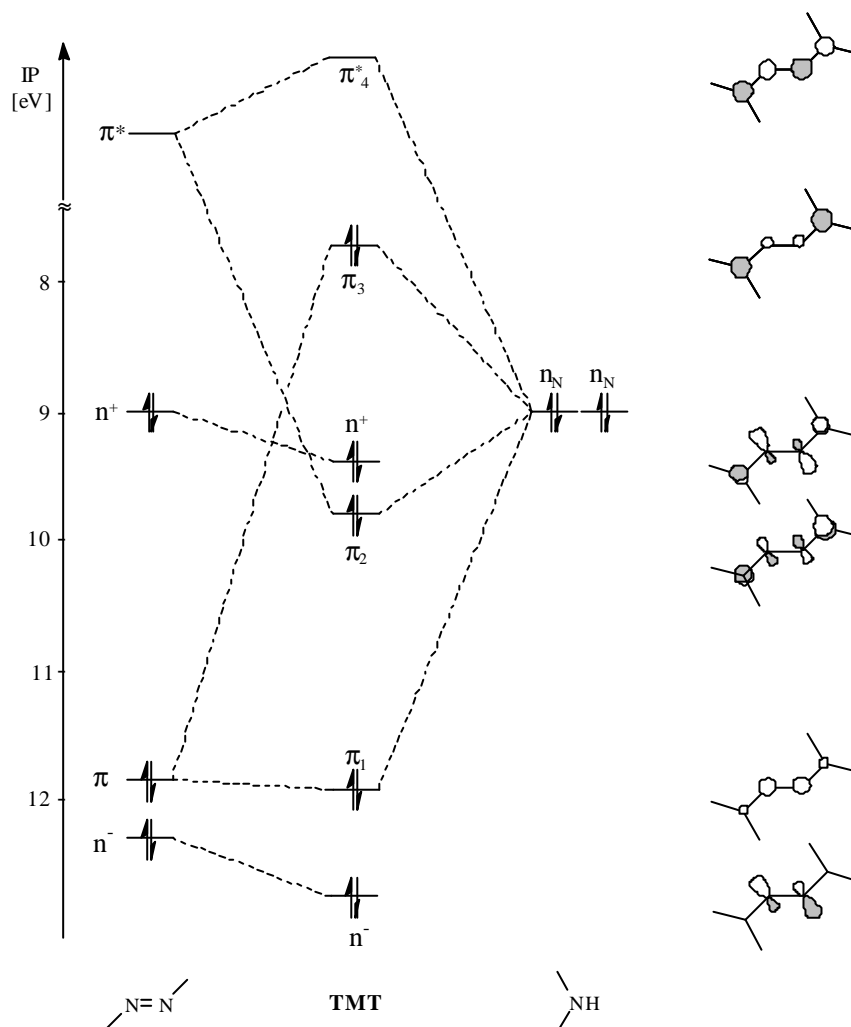


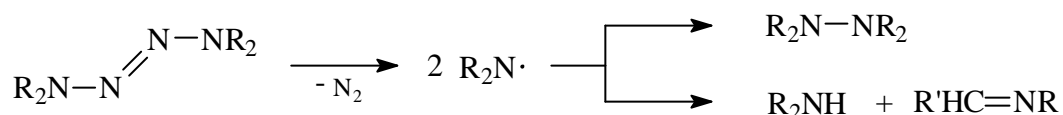
Abb. 2.1: Orbitalkorrelationsdiagramm von 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen (**TMT**), Azomethan und Dimethylamin.<sup>[14]</sup>

Die Orbitale  $\pi_1$  und  $\pi_3$  entstehen durch Wechselwirkung der  $n_N$ -Orbitale von zwei Dimethylamin-Molekülen mit dem  $\pi$ -Orbital des Azomethans. Die beiden nichtbindenden Elektronenpaare  $n^+$  und  $n^-$  des Azomethans bleiben beim Übergang zum **TMT** durch Linearkombination der Orbitale erhalten, der induktive Effekt der Dimethylaminogruppen des **TMTs** ergibt lediglich eine geringfügige Absenkung dieser Orbitale gegenüber denen des Azomethans. Die

Orbitale  $\pi_2$  und  $\pi^*_4$  resultieren aus einer symmetriegerechten Wechselwirkung des  $\pi^*$ -Orbitals der Azogruppe mit den freien Elektronenpaaren von zwei Dimethylamin-Molekülen. Somit wird die Sequenz  $\pi_3$ ,  $n^+$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_1$  und  $\bar{n}$  der besetzten Orbitale gemäß der angeführten Wechselwirkungen erhalten.

Die thermodynamische Stabilität der 2-Tetrazene wird maßgeblich durch Form und Energie der  $\pi$ -Orbitale bestimmt. Die elektronische Struktur sowie das Thermolyseverhalten von Tetraalkyl-substituierten 2-Tetrazenen wurde in unserem Arbeitskreis eingehend erforscht.<sup>[15-18]</sup>

2-Tetrazene sind thermisch instabil, da die zentrale Doppelbindung als präformiertes Stickstoffmolekül angesehen werden kann. Die bei der Zersetzung gebildeten Aminylradikale zeigen zwei Hauptreaktionen, zum einen die Rekombination zu Hydrazinen, zum anderen die Disproportionierung zu Aminen und Iminen.

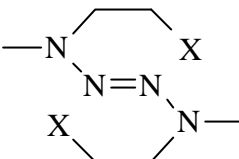
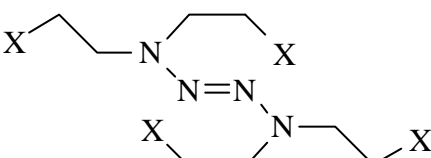
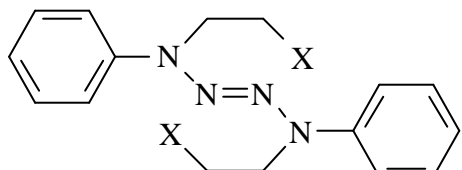
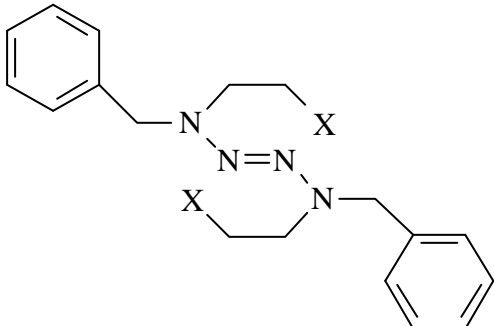


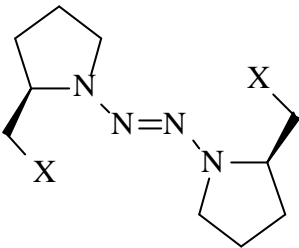
Stammverbindung der 2-Tetrazene ist das  $\text{N}_4\text{H}_4$ , das 1975 von Wiberg et al. aus 1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-2-tetrazen synthetisiert wurde.<sup>[19]</sup> Es kristallisiert in farblosen Nadeln und zersetzt sich bereits bei Temperaturen von 0 °C zu Stickstoff und Ammoniumazid. Veith und Schlemmer konnten 1982 durch Röntgenstrukturanalyse die trans-Konfiguration des Moleküls belegen.<sup>[20]</sup>

Bisher gibt es nur relativ wenige systematische Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Stabilität, (elektronischer) Struktur und Reaktionsverhalten von Wasserstoffbrückensystemen. Um stabilisierende oder destabilisierende Effekte zu untersuchen, bieten sich Verbindungen als HBrücken-Akzeptoren an, die empfindlich auf Wasserstoffbrücken reagieren, d.h. die assoziierte Form sollte sich in ihren Eigenschaften, wie z. B. Geometrie und elektronischer Struktur, von der nichtassoziierten Form unterscheiden. Diese Voraussetzungen scheinen bei Hydroxyalkyl-2-tetrazenen erfüllt zu sein.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll der Einfluß von Wasserstoffbrücken auf die Hydroxyalkyl-substituierten 2-Tetrazene **1**, **3**, **5**, **7** und **9** im Hinblick auf deren thermodynamischen Stabilität, elektronische und geometrische Struktur im Vergleich mit den korrespondierenden Methoxy-alkyl-substituierten 2-Tetrazenen **2**, **4**, **6**, **8** und **10** untersucht werden.

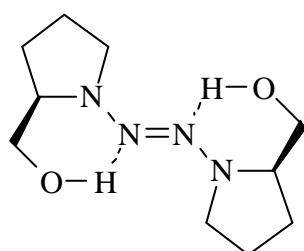
Tab. 2.1: Übersicht über die ausgewählten Verbindungen.

| X =                                                                                 | OH       | OCH <sub>3</sub> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------------|
|    | <b>1</b> | <b>2</b>         |
|   | <b>3</b> | <b>4</b>         |
|  | <b>5</b> | <b>6</b>         |
|  | <b>7</b> | <b>8</b>         |

| X =                                                                               | OH                         | OCH <sub>3</sub>            |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|  | <b>9</b> <sup>[21] a</sup> | <b>10</b> <sup>[21] a</sup> |

<sup>a</sup>: An den Verbindungen **9** und **10** wurden nur <sup>15</sup>N-NMR- und IR-Untersuchungen durchgeführt.

Bei den Hydroxyalkyl-2-tetrazenen handelt es sich um bislang unbekannte Verbindungen mit besonderer geometrischer und elektronischer Struktur. Münzenberg stellte 1991 bei der PE-spektroskopischen Untersuchung des 1,2-Bis(-2-hydroxymethylpyrrolidino)diazens (**9**) für das erste Ionisationspotential einen Wert fest, der im Vergleich zum 1,2-Bis(-2-methoxymethylpyrrolidino)diazens (**10**) zu deutlich höherer Energie verschoben ist.<sup>[21]</sup> Auch die übrigen Banden von **9** zeigen ein für „übliche“ 2-Tetrazene untypisches Muster, während die elektronische Struktur von **10** denen von Tetraalkyl-substituierten 2-Tetrazenen gleicht. Münzenberg führte dieses abweichende Verhalten von **9** gegenüber von **10** auf die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken in der Gasphase zu den Azostickstoffatomen zurück.



1,2-Bis(-2-hydroxymethylpyrrolidino)diazens (**9**)

Bislang ist unbekannt, ob die Tetrazene tatsächlich Wasserstoffbrücken ausbilden. Imin-Stickstoff, Azo-Gruppen und auch Amino-Stickstoff sind gute Akzeptoren für Wasserstoffbrücken,<sup>[22 - 24]</sup> so daß in der 2-Tetrazeneinheit prinzipiell Wasserstoffbrücken zu allen vier Stickstoffatomen möglich sein sollten, die inter- und/oder intramolekular ausgebildet werden können.

Die Wasserstoffbrücken in den 2-Tetrazenen sollten deutliche Einflüsse auf die Stabilität der Verbindungen ausüben. In Analogie zu einer Protonierung sollte die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu der Azogruppe das Tetrazen stabilisieren, da die Coulomb-Anziehung für das  $\pi$ -System erhöht wird, während eine Wasserstoffbrücke zu den Amino-Gruppen die Resonanzenergie des  $\pi$ -Systems erniedrigt und somit die Tetrazeneinheit destabilisieren sollte.

Zur Untersuchung der elektronischen und geometrischen Struktur sollen quantenchemische Berechnungen mit der semiempirischen Methode PM3<sup>[25]</sup> und der HF/DFT-Hybridmethode B3LYP<sup>[26,27]</sup> für die Verbindungen **1** – **8** durchgeführt werden. Die Ergebnisse sollen mit den Berechnungen für ein Modellsystem, bestehend aus 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen (**TMT**), komplexiert mit Methanol, verglichen werden. He(I)-Photo-elektronenspektren sollen für geeignete Verbindungen aufgenommen und auf der Basis der Koopmans-Näherung<sup>[28]</sup> mit Hilfe der quantenchemischen Rechenmethoden interpretiert werden. Das Ergebnis kann Hinweise auf die Qualität der theoretischen Berechnungen der elektronischen Struktur für die übrigen Verbindungen liefern.

Die Bestimmung der geometrischen Struktur soll an Hand von ausgewählten Verbindungen mittels der Röntgenstrukturanalyse erfolgen. Der Vergleich der erhaltenen Geometrie-parameter mit den Werten der theoretischen Berechnungen kann ebenfalls Hinweise auf die Qualität der theoretischen Berechnungen liefern.

Zur weiteren Untersuchung der Wasserstoffbrücken in den Verbindungen **1** – **10** soll die IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie verwendet werden. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten können Auskunft darüber geben, in welchem Ausmaß inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken in den Hydroxyalkyl-2-tetrazenen auftreten. Der Vergleich der <sup>15</sup>N-NMR-Daten der Hydroxy- mit den korrespondierenden Methoxyalkyl-2-tetrazenen kann Informationen über das Verhältnis von Wasserstoffbrücken zu den Amino- bzw. Azostickstoffatomen der Tetrazeneinheit liefern.

### 3 Verwendete Methoden

#### 3.1 IR-Spektroskopie (O-H- und N-H-Absorption)

Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken wird die O-H-Bindung geschwächt. Diese Schwächung kann im IR-Spektrum anhand der Verschiebung der O-H-Valenzschwingungsfrequenz zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtet werden, was gleichbedeutend mit einer Vergrößerung des O-H-Bindungsabstandes ist.

Freie, d. h. von Wasserstoffbrücken unbeeinflusste O-H-Valenzschwingungen liegen in einem Wellenzahlenbereich von  $3650\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$ . Diese Schwingungen beobachtet man in der Gasphase, bei verdünnten Lösungen und bei Verbindungen, in denen sterische Hinderungen auftreten, die Wasserstoffbrücken unmöglich machen. In reinen Flüssigkeiten und Kristallen zeigt sich zwischen  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  die typische breite Bande von assoziiertem O-H. Scharf ausgeprägte Banden in einem Bereich von  $3570\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$  sind charakteristisch für intramolekulare Wasserstoffbrücken des nichtchelaten Typs (z.B. in 1,2-Diolen), scharfe Banden im Bereich von  $3200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  deuten auf intramolekulare Chelat-H-Brücken, die genaue Schwingungsfrequenz ist dabei ein direktes Maß für die Stärke der Wasserstoffbrücke.<sup>[29]</sup>

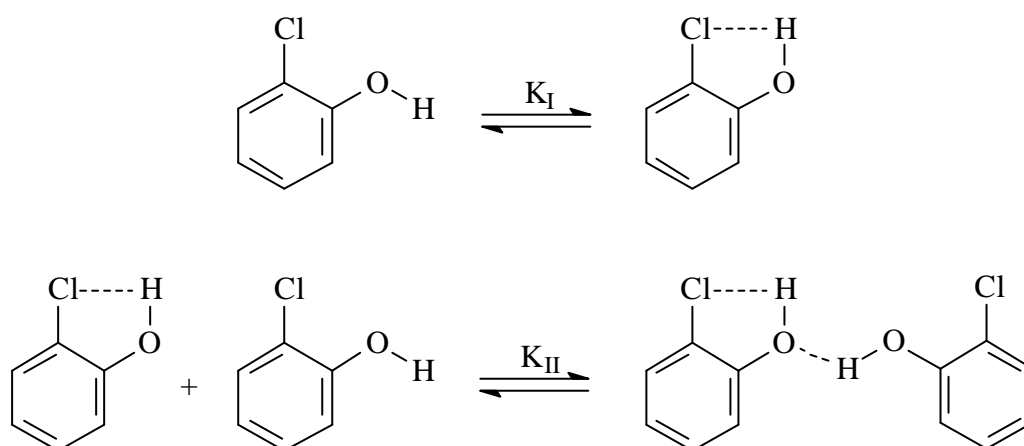
Eine Unterscheidung zwischen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken ist bei der IR-Spektroskopie durch konzentrationsabhängige Messungen möglich. Intermolekulare Wasserstoffbrücken werden bei abnehmenden Konzentrationen aufgebrochen, wohingegen intramolekulare Wasserstoffbrücken durch die Verdünnung nicht beeinflusst werden. Dementsprechend nimmt die Intensität der assoziierten O-H-Valenzschwingung ab, während gleichzeitig die Intensität der freien, bzw. intramolekularen O-H-Valenzschwingung zunimmt, bzw. neu in Erscheinung tritt.

#### 3.2 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie beobachtet man bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nur ein einzelnes Signal für das Wasserstoffbrückenatom, jedoch ist die spektrale Lage dieses Signals durch charakteristische Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten gekennzeichnet, die die Grundlage für die quantitative Bestimmung des Assoziationsgleichgewichtes bilden.

Bilden Verbindungen intermolekulare Wasserstoffbrücken aus, so beobachtet man eine Verschiebung des Wasserstoffbrückenatoms zu tieferem Feld bei zunehmender Konzentration, da die Wasserstoffbrücke zu einer Entschirmung des betreffenden Protons führt. Diesen Effekt bezeichnet man als Assoziationsverschiebung, die als Differenz der chemischen Verschiebung des Wasserstoffbrückenatoms der reinen Substanz in flüssiger Phase und der chemischen Verschiebung in der Gasphase, bzw. in unendlicher Verdünnung in einem unpolaren Lösungsmittel definiert ist. Der Betrag der Assoziationsverschiebung übersteigt meist nicht 4 ppm.

In Molekülen mit starken intramolekularen Wasserstoffbrücken ist die chemische Verschiebung der Wasserstoffbrückenatome relativ temperatur- und konzentrationsunabhängig. Eine Unterscheidung zwischen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken ist damit über Verdünnungsreihen möglich, jedoch ist häufig eine Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken zu beobachten, so z. B. im 2-Chlorphenol.<sup>[30]</sup>



Bei solchen Systemen beobachtet man dann ebenfalls eine Assoziationsverschiebung, die aber meist nicht so groß ausfällt wie bei rein intermolekularer Assoziation.

### 3.3 <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie<sup>[31 - 34]</sup>

Stickstoff ist ein guter Akzeptor für Wasserstoffbrücken, ihre Bedeutung für die Struktur von z. B. Nucleinsäuren oder Proteinen ist allgemein bekannt. Das Stickstoffisotop <sup>14</sup>N eignet sich wegen seines Quadrupolmomentes und den damit verbundenen großen Linienbreiten nur sehr eingeschränkt zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken.



Das Stickstoffisotop  $^{15}\text{N}$  ist trotz seiner geringen natürlichen Häufigkeit von 0.37 % eine empfindliche Sonde bei der NMR-Spektroskopie, da bereits kleine Änderungen der elektronischen Umgebung eines Stickstoffatoms zu meßbaren Änderungen der Absorptionsfrequenzen führen. Der Bereich der chemischen Verschiebungen liegt bei organischen Verbindungen für das  $^{15}\text{N}$ -Isotop zwischen ca.  $-400$  und  $+700$  ppm, bezogen auf  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  als Standard. Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie wird daher in jüngster Zeit intensiv zur Erforschung von Wasserstoffbrücken zu Stickstoffatomen eingesetzt.<sup>[35 -42]</sup>

Nachteile der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie bei natürlicher Isotopenhäufigkeit sind die langen Meßzeiten und hohen Konzentrationen, die für ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis erforderlich sind. Liegen konkurrierende inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken vor, so überdecken die intermolekularen Wechselwirkungen die intramolekularen meist vollständig. Weiterhin sind die chemischen Verschiebungen der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie empfindlich gegen Konzentrations- und Temperaturänderungen. Vergleichende Messungen müssen daher bei identischen Bedingungen durchgeführt werden.

### 3.4 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse (RSA)<sup>[43, 44]</sup> ist die wichtigste experimentelle Methode zur Ermittlung der Strukturdaten kristalliner Verbindungen. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlung ( $\lambda = 50 - 230$  pm) liegt in einem Größenbereich, in dem auch die Gitterkonstanten von Kristallen liegen, wodurch Röntgenstrahlung an Kristallgittern gebeugt werden kann. Dieser Effekt wurde 1912 durch von Laue entdeckt und bildet die Grundlage der Röntgenstrukturanalyse. Zugleich wurde damit auch erstmalig die Wellennatur der Röntgenstrahlung bewiesen.

Bei der Röntgenstrukturanalyse wird harte, monochromatische Röntgenstrahlung, z. B. die  $\text{K}_\alpha$ -Linie von Kupfer oder Molybdän zur Messung verwendet. Die Strahlung wird dabei ohne Veränderung ihrer Wellenlänge am Kristallgitter durch Interferenz zu zahlreichen Reflexen abgelenkt. Bestrahlt man einen Einkristall mit Röntgenstrahlung, so tritt Interferenz nur dann auf, wenn der Gangunterschied zwischen zwei Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist. Dieser Umstand wird durch die Braggsche Gleichung<sup>[45]</sup> beschrieben.

Braggsche Gleichung: 
$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Mit  $d_{hkl}$  werden die Millerschen Indices bezeichnet, die die Orientierung im Raum beschreiben,  $\theta$  ist der Reflexionswinkel.

Aus der Lage der Reflexe lassen sich Informationen über Beugungswinkel und Gitterkonstanten herleiten, aus der Symmetrie des Beugungsbildes ist das Kristallsystem und die Raumgruppe bestimmbar. Der Inhalt der Elementarzelle und damit die Struktur der Moleküle im Kristall läßt sich aus der Intensität der Reflexe ableiten. Unter Zuhilfenahme von Prozessrechnern versucht man nun, die experimentellen Daten mit den Ergebnissen von theoretischen Modellen in Einklang zu bringen, bis eine optimale Anpassung der berechneten an die beobachteten Strukturdaten erreicht ist. Wasserstoffatome lassen sich durch die RSA nur schlecht wiedergeben, ihre Lage wird aus Erfahrungswerten berechnet, oder mit anderen physikalischen Methoden, wie z.B. der Neutronenbeugung bestimmt.

Die RSA ist bei kristallinen Verbindungen die wichtigste Methode zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken, da sie die Geometrie einer X–H···Y-Brücke (Atomabstände und -winkel, s. Kap. 1) unmittelbar wiedergibt.

### 3.5 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie wird eine gasförmige Substanzprobe mit monochromatischem Licht bekannter Wellenlänge bestrahlt.<sup>[46 - 49]</sup> Je nach verwendeter Strahlungsquelle unterscheidet man zwischen XPS (Röntgenstrahlung) und UV-PES (UV-Strahlung).

Trifft Licht mit ausreichender Energie auf ein Molekül M, so kommt es zum sogenannten Photoelektrischen Effekt.<sup>[50]</sup> Dabei wird ein Elektron aus dem Molekül M unter Ausbildung des Radikalkations  $M^{+\bullet}$  herausgelöst.

Photoelektrischer Effekt: 
$$M + h\nu \rightarrow M^{+\bullet} + e^{-}$$

Aus der Anregungsenergie  $h\nu$  und der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen ergeben sich die Ionisationsenergien  $IP_i(M)$  der Moleküle. Wegen des großen Massenunterschiedes von Molekülen und Elektronen kann die Änderung der kinetischen Energie der

entstandenen Molekülkationen im Vergleich mit den Molekülen vernachlässigt werden. Bei der UV-PES wird meist eine Heliumentladungslampe mit einer Energie von 21.21 eV ( $\lambda = 58.46$  nm, He (I)) verwendet, womit Ionisationspotentiale bis zu dieser maximalen Energie gemessen werden können.

Gleichzeitig mit der Ionisation werden Molekülschwingungen angeregt, wodurch eine Schwingungsfeinstruktur der Ionisationsbande hervorgerufen wird. Die Ionisation erfolgt aus dem Schwingungsgrundzustand des Moleküls in verschiedene Schwingungszustände des Radikalkations. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip hat dabei der vertikale Übergang die größte Wahrscheinlichkeit, d.h. der Übergang vom Schwingungsgrundzustand des Moleküls zum n-ten Schwingungszustand des Radikalkations. Da der Übergang sehr schnell erfolgt, wird dabei die Geometrie des Moleküls nicht verändert. Man bezeichnet diesen Übergang als vertikalen Übergang und das dazugehörige Ionisationspotential als vertikales Ionisationspotential  $IP_{i,v}$ , dies entspricht auch dem Maximum der Ionisationsbande. Die Ionisation in den Schwingungsgrundzustand des Radikalkations, das ist der Übergang mit der geringsten Energie, wird als adiabatischer Übergang bezeichnet. Nach dem Koopmans-Theorem<sup>[28]</sup> lassen sich die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale mit den negativen Orbitalenergien, die aus SCF-Rechnungen erhalten werden, gleichsetzen.

Koopmans-Theorem:  $IP_{i,v} = -\epsilon_i^{SCF}$

Aus der Form und der Feinstruktur der Ionisationsbanden, sowie mit Hilfe von SCF-Rechnungen, lassen sich den Ionisationspotentialen Molekülorbitale zuordnen. Das erste vertikale Ionisationspotential ( $IP_{i,v}$ ) eines Moleküls läßt sich ebenfalls aus der Energiedifferenz zwischen dem Molekül und dem entsprechenden Radikalkation bei gleicher Geometrie berechnen. Die Differenz zwischen dem so berechneten ersten vertikalen IP und der HOMO-Orbitalenergie ( $-\epsilon_i^{SCF}$ ) aus einer SCF-Rechnung kann als Korrekturterm für höhere IPs nach dem Koopmans-Theorem benutzt werden.

Mittels der Photoelektronenspektroskopie lassen sich daher sehr gut Strukturen, elektronische Eigenschaften und Konformationen von Molekülen bestimmen. Durch Wasserstoffbrücken werden die elektronischen Strukturen der beteiligten Moleküle stark beeinflusst, so daß sich die PE-Spektroskopie ebenfalls sehr gut zur Beobachtung von Wasserstoffbrücken eignet.<sup>[51 - 53]</sup>

### 3.6 Theoretische Methoden

Bei den theoretischen Methoden wird grundsätzlich zwischen molekülmechanischen und quantenchemischen Methoden unterschieden. Molekülmechanische Methoden,<sup>[54, 55]</sup> auch Kraftfeld-Methoden genannt, besitzen gegenüber den quantenchemischen Methoden den Vorteil des wesentlich geringeren Rechenaufwandes. Sie sind daher insbesondere für große Moleküle (z. B. Proteine), oder wie in dieser Arbeit zur Voroptimierung der Struktur für die nachfolgenden quantenchemischen Methoden geeignet.

Kraftfeldrechnungen beschreiben die Energie eines Moleküls als Funktion der Geometrie-parameter. Es wird angenommen, daß zwischen den Atomen eines Moleküls attraktive und repulsive Kräfte wirken, die mit den Gesetzen der klassischen Mechanik beschrieben werden können. Ziel der Berechnung ist es, eine möglichst spannungsfreie Geometrie der Moleküle zu erhalten. Dazu werden empirisch entwickelte Sätze von Potentialfunktionen (Kraftfeldern) verwendet. Für einige einfache Verbindungen werden die Parameter solange variiert, bis eine gute Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Eigenschaften der Moleküle (Bildungswärme, Geometrien, Dipolmomente) vorliegt. Die Parameter können dann zur Berechnung ähnlicher Moleküle eingesetzt werden.

Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Substanz durch ihre Elektronen-verteilung bestimmt werden, betrachtet man bei den quantenchemischen Methoden<sup>[56 - 58]</sup> die Bewegung der Elektronen im fixierten Feld der Atomkerne. Die theoretische Grundlage dieser Methoden ist die Schrödinger-Gleichung,<sup>[59]</sup> die nur für Einelektronensysteme geschlossen lösbar ist, Mehrelektronensysteme sind nur durch Näherungen lösbar. Die Vielzahl an Näherungen bedingt damit auch eine Vielzahl der sogenannten Molekülorbital-Methoden (MO-Verfahren).

Die MO-Verfahren werden nach zwei Hauptrichtungen unterschieden: *ab initio* und semi-empirische Verfahren. Beide Methoden verwenden mathematische Formulierungen von Wellenfunktionen zur Beschreibung von Orbitalen, die z. B. vom Slater- (STO) oder Gauss-Typ (GTO) sein können. In einem iterativen Rechenverfahren, das zur Lösung der Linear-kombination von Orbitalen benutzt wird, gelangen beide Methoden zum selbstkonsistenten elektrischen Feld (SCF) und damit zum Energieminimum des Systems.

Das Ziel der semiempirischen Methoden ist eine möglichst hohe Qualität der Rechnung bei einem möglichst geringen Rechenaufwand. Durch mehrere Näherungen und Beschränkungen wird diesem Umstand entsprochen. Der dadurch entstehenden Ungenauigkeit der Berechnung

wird durch eine empirische Parametrisierung entgegengewirkt. Die Qualität der Berechnung ist damit von den gemachten Näherungen und Parametrisierungen abhängig. Die heute gebräuchlichsten semiempirischen Methoden sind AM1<sup>[60]</sup> (Austin Model 1) und PM3<sup>[25]</sup> (Parametric Method 3). Beide basieren auf dem MNDO-Formalismus (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap),<sup>[61]</sup> der von Dewar und Thiel entwickelt wurde. AM1 verwendet gegenüber MNDO einen erweiterten Parametersatz, während PM3 als vollständige Neuparametrisierung von AM1 betrachtet werden kann.

Bei den *ab initio*-Methoden wird auf eine Parametrisierung verzichtet, wodurch eine höhere Rechengenauigkeit erreicht werden kann, gleichzeitig erhöht sich jedoch der Rechenaufwand gegenüber den semiempirischen Methoden stark. Gleichwohl verwenden auch die *ab initio*-Methoden Näherungen. Die Güte der Berechnung ist vom sogenannten Basissatz abhängig. Dies ist ein System aus Einelektronen-Wellenfunktionen, die die AOs jedes einzelnen Atoms beschreiben und durch Linearkombination die MOs ergeben. Ein unendlich großer Basissatz ergäbe somit die höchste Genauigkeit, die Rechenzeit nimmt jedoch exponentiell mit der Größe des Basissatzes zu. Dieser ist also so zu wählen, daß ein vernünftiger Kompromiß zwischen der Güte der Berechnung und der Rechenzeit gefunden wird. Der Basissatz STO-3G hat unter den minimalen Basissätzen weite Anwendung gefunden. Ausgehend von diesem wird durch die Einführung von zusätzlichen Basisfunktionen eine Aufspaltung des Valenzbandes erreicht, wodurch man zu höheren Basissätzen wie z. B. 6-31G gelangt. Durch den Einsatz von Polarisierungsfunktionen (6-31G\*) lassen sich deformierte Orbitale angemessen darstellen. Bei Anionen oder Molekülen mit stark negativen Ladungsdichten, wie nichtbindenden Elektronenpaaren, müssen diffuse Funktionen (6-31+G) in Betracht gezogen werden.<sup>[62]</sup>

Bei *ab initio*-Berechnungen auf niedrigem Niveau erfolgt die näherungsweise Lösung der Schrödinger-Gleichung durch Verwendung von Hartree-Fock-Gleichungen. Bei dieser HF-Näherung wird lediglich die Wechselwirkung eines einzelnen Elektrons mit der Gesamtheit der restlichen Elektronen berechnet. Elektronenkorrelationseffekte werden nicht berücksichtigt, wodurch zu hoch liegende Energiewerte, selbst bei Verwendung hoher Basissätze, berechnet werden. Dieser Effekt wird als Hartree-Fock-Limit bezeichnet.

Sogenannte Post-HF-Methoden durchbrechen dieses Limit, indem die Wechselwirkung zwischen einzelnen Elektronen berücksichtigt wird. So läßt sich die Gesamtenergie eines Moleküls, einschließlich des Anteils der Elektronenkorrelation, aus seiner Elektronendichte ableiten. Diese beschreibt die räumliche Verteilung der Elektronen und ist mathematisch

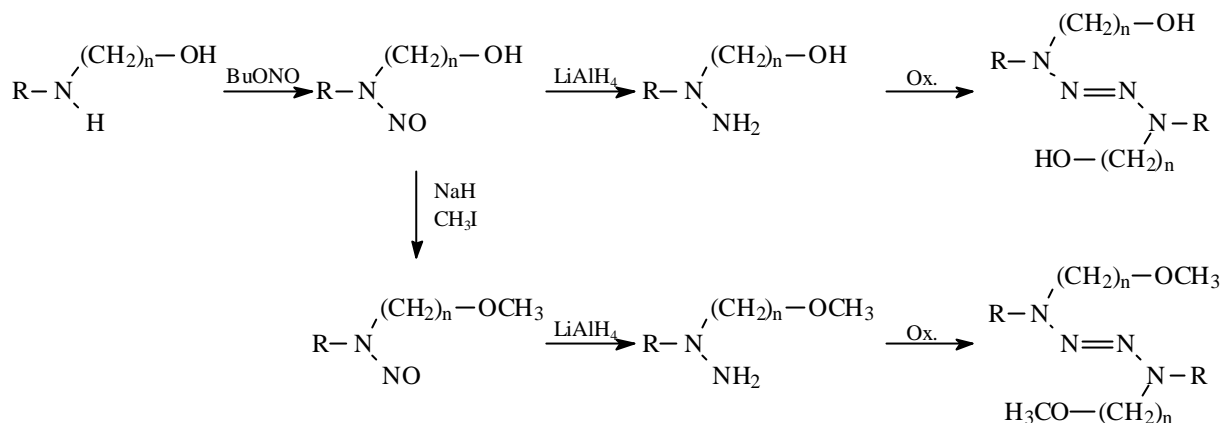
einfacher zu lösen als die Wellenfunktion. Die Energie eines Moleküls läßt sich dann als Funktion einer Funktion, einem sogenannten Funktional, darstellen. Diese Methode wird als Dichte-Funktional-Theorie<sup>[63, 64]</sup> (DFT) bezeichnet. Dabei muß beachtet werden, daß die mit DFT-Methoden berechneten Orbitale keine MOs ergeben, sondern die sogenannten Kohn-Sham-Orbitale (KS-Orbitale).<sup>[65]</sup> Diese besitzen streng betrachtet keine physikalische Bedeutung, die Summe ihrer Quadrate ergibt lediglich die exakte Elektronendichte. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, daß sich Form, Symmetrie und Sequenz der KS-Orbitale denen der mit HF-Methoden berechneten MOs stark ähneln.<sup>[66]</sup> Die KS-Eigenwerte lassen sich durch einen linearen Faktor gut mit den MO-Eigenwerten aus HF-Rechnungen ( $\approx$  -IP) vergleichen.

Eine weitere Post-HF-Methode ist die Anwendung der Störungstheorie nach Möller und Plesset.<sup>[67]</sup> Bei ihr wird der Hamilton-Operator unter Einsatz eines Störungsparameters in einer Reihe entwickelt. Je nach gewünschter Genauigkeit wird diese Reihe nach dem zweiten (MP2), dritten (MP3) oder vierten Glied (MP4) abgebrochen. Eine weitere Möglichkeit ist die Verknüpfung verschiedener theoretischer Modelle zu sogenannten Hybridmethoden. So basiert die in dieser Arbeit verwendete B3LYP-Methode auf der DFT-Methode, in die durch Parametrisierung die HF-Methode impliziert wurde.

Sowohl semiempirische als auch *ab initio*-Verfahren wurden zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken vielfältig in der Literatur eingesetzt.<sup>[68-71]</sup>

## 4 Darstellung der Verbindungen

Die Hydroxy- bzw. Methoxyalkyl-substituierten 2-Tetrazene werden nach dem folgenden allgemeinen Syntheschema dargestellt.



Die Darstellung der Hydroxyalkyl-2-Tetrazene erfolgt durch Oxidation der entsprechenden 1,1-disubstituierten Hydrazine mit Quecksilber(II)oxid oder 1,4-Benzochinon.<sup>[72 - 74]</sup> Die Hydrazine sind aus den entsprechenden Aminen durch Nitrosierung mit *n*-Butylnitrit,<sup>[75]</sup> gefolgt von anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid,<sup>[76]</sup> zugänglich.

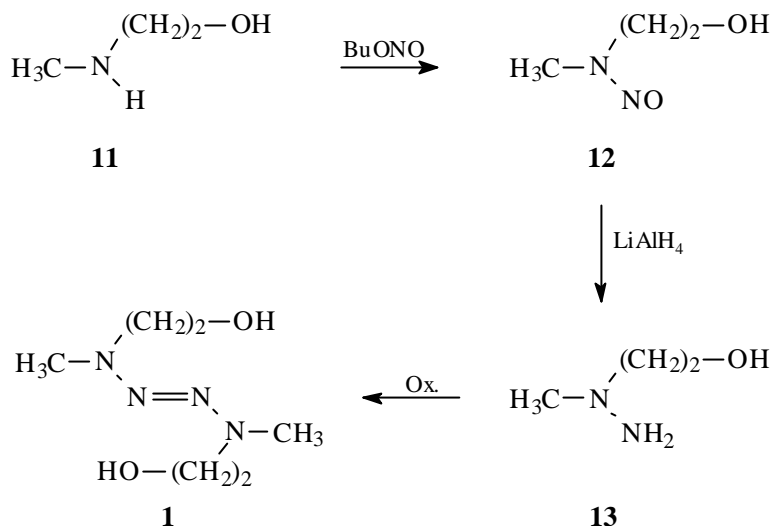
Zur Darstellung der Methoxyalkyl-substituierten 2-Tetrazene werden die aus der Nitrosierung der Amine erhaltenen Hydroxyalkyl-substituierten N-Nitrosamine durch Methylierung der Hydroxyfunktion im Sinne einer Williamsonschen Ethersynthese mit Natriumhydrid und Iodmethan umgesetzt. Reduktion der so gewonnenen Methoxyalkyl-substituierten N-Nitrosamine mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>[76]</sup> und anschließende oxidative Kupplung der 1,1-disubstituierten Hydrazine mit Quecksilber(II)oxid oder 1,4-Benzochinon<sup>[72 - 74]</sup> ergibt die Methoxyalkyl-substituierten 2-Tetrazene.

Die Darstellung des 1,2-Bis(-2-hydroxymethylpyrrolidino)diazens **(9)** und des 1,2-Bis(-2-methoxymethylpyrrolidino)diazens **(10)** erfolgte nach literaturbekannten Verfahren.<sup>[17, 77]</sup>

### 4.1 Darstellung von 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (1)

Die Ausgangsverbindung zur Darstellung des 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen **(1)** ist das N-Methyl-2-aminoethanol **(11)**, das mit *n*-Butylnitrit in sehr guter Ausbeute zum 1-Hydroxyethyl-1-methylnitrosamin **(12)** umgesetzt werden kann. Die Reduktion des N-Nitrosamins **12** mit Lithiumaluminiumhydrid liefert in befriedigender Ausbeute

1-Hydroxyethyl-1-methylhydrazin (**13**), das sich in ebenfalls befriedigender Ausbeute zum 1,4-Bis-(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**1**) durch Oxidation mit gelbem Quecksilber-(II)oxid umsetzen läßt.

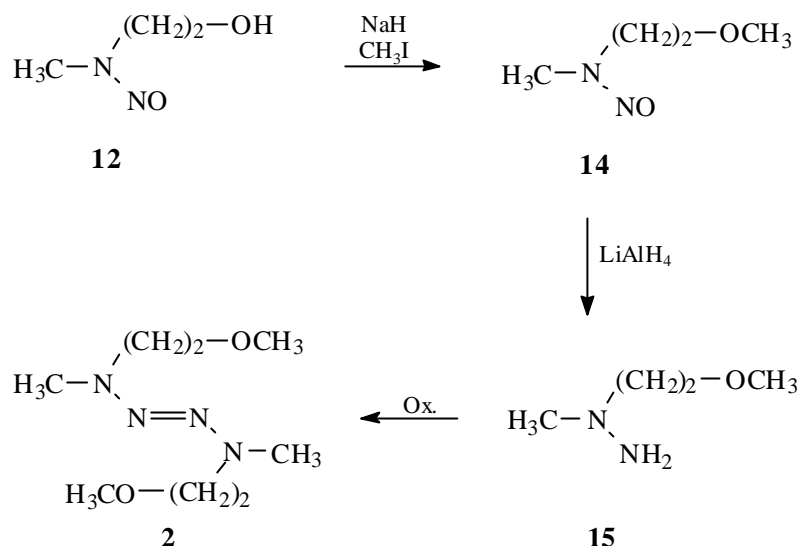


Das rohe Tetrazen **1** ist eine gelbe, hochviskose Flüssigkeit, die sich bei Temperaturen ab ca. 110 °C unter Stickstoffabspaltung merklich zersetzt. Eine Destillation ist deshalb auch im Hochvakuum nicht möglich. Zur Reinigung des Rohproduktes eignet sich die Flash-Chromatographie mit neutralem Aluminiumoxid als stationäre Phase. Saures Aluminiumoxid oder Kieselgel eignen sich nicht als Stationärphasen, da sich 2-Tetrazene darauf teilweise zersetzen.

#### 4.2 Darstellung von 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**2**)

Die Hydroxygruppe des N-Nitrosamins **12** läßt sich unter Bildung des 1-Methoxyethyl-1-methyl-nitrosamin (**14**) in sehr guten Ausbeuten durch Natriumhydrid und Iodmethan verethern. Reduktion von **14** mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt in befriedigender Ausbeute das 1-Methoxyethyl-1-methylhydrazin (**15**). Oxidation von **15** mit gelbem Quecksilber-(II)oxid liefert das 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**2**).





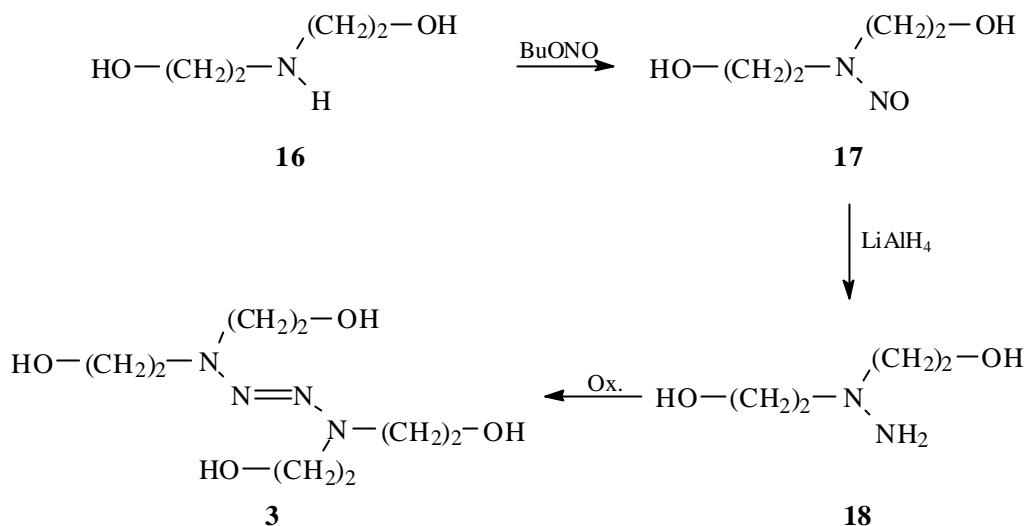
Die Destillation des Rohproduktes im Hochvakuum ist in diesem Fall möglich, **2** wird als gelbe Flüssigkeit in guten Ausbeuten erhalten.

#### 4.3 Darstellung von 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (**3**)

Diethanolamin (**16**) läßt sich mit *n*-Butylnitrit nahezu quantitativ in das 1,1-Dihydroxyethyl-nitrosamin (**17**) überführen. Die Reduktion des N-Nitrosamins **17** mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt nur sehr mäßige Ausbeuten an 1,1-Dihydroxyethylhydrazin (**18**). Die mäßige Ausbeute läßt sich damit erklären, daß sich das gebildete Hydrazin **18** sehr stark an das entstehende Aluminiumoxid bindet. Intensives Auskochen des Aluminiumoxids mit Methanol ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels eine größere Menge eines komplexen Produktgemisches, unzersetzt **18** läßt sich nicht weiter extrahieren.

In der Literatur sind alternative Synthesen von **18** beschrieben.<sup>[78, 79]</sup> In diesen wird Hydrazinhydrat mit Ethylenoxid hydroxyethyliert. Die Ausbeuten liegen bei ca. 40 % und sind damit ungefähr dreimal höher als bei der durchgeführten Reduktion des N-Nitrosamins **17**. Wegen der Gefährlichkeit von Ethylenoxid (giftig, krebserregend und hochexplosiv) wird das Hydrazin **18** trotzdem durch Reduktion von **17** dargestellt.

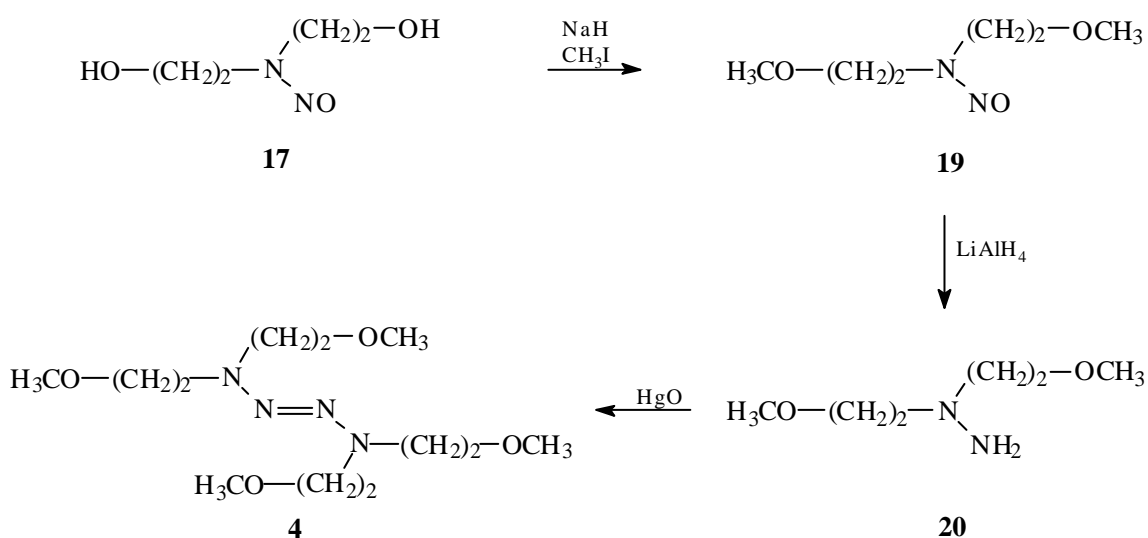
Die oxidative Kupplung von **18** mit gelbem Quecksilber(II)oxid ergibt das 1,1,4,4-Tetrakis-(hydroxyethyl)-2-tetrazen (**3**).



Das Rohprodukt der Oxidation wird durch Flash-Chromatographie gereinigt. Umkristallisation des dabei erhaltenen Feststoffes ergibt in mäßigen Ausbeuten reines Tetrahydroxyethyl-2-tetrazen (**3**).

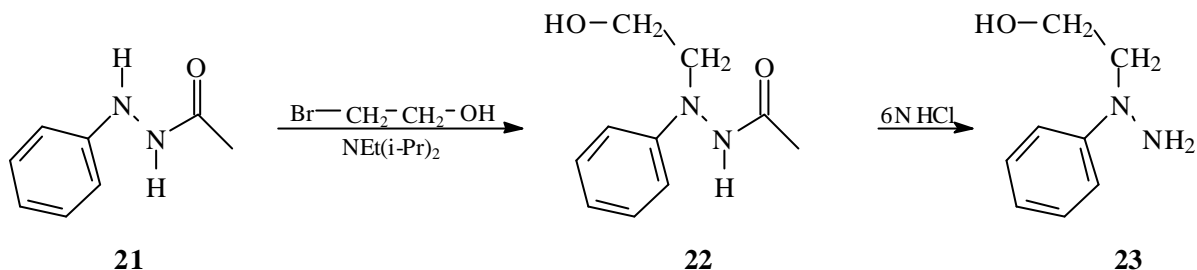
#### 4.4 Darstellung von 1,1,4,4-Tetrakis(methoxyethyl)-2-tetrazen (**4**)

1,1-Dihydroxyethylnitrosamin (**17**) läßt sich mit Natriumhydrid und Iodmethan nahezu quantitativ in das 1,1-Dimethoxyethylnitrosamin (**19**) überführen. Reduktion von **19** mit Lithiumaluminiumhydrid liefert in befriedigender Ausbeute das 1,1-Dimethoxyethylhydrazin (**20**). Die anschließende oxidative Kupplung mit gelbem Quecksilber(II)oxid mit anschließender Reinigung des Rohproduktes durch Flash-Chromatographie ergibt in guter Ausbeute 1,1,4,4-Tetrakis(methoxyethyl)-2-tetrazen (**4**).



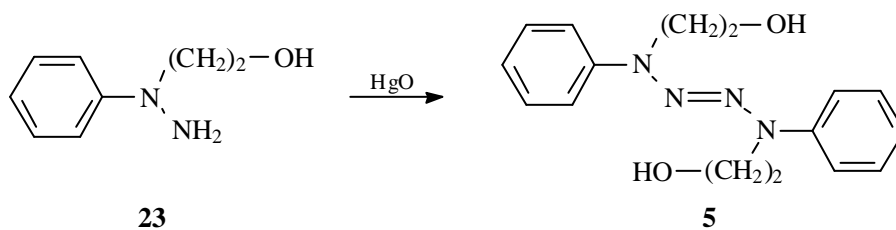
#### 4.5 Darstellung von 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**5**)

Ausgangsverbindung zur Darstellung von 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**5**) ist das 1-Acetyl-2-phenylhydrazin (**21**). Durch Umsetzung mit 2-Bromethanol unter Baseneinfluß wird **21** zum 1-Acetyl-2-phenylhydrazin (**22**) hydroxyethyliert, die anschließende saure Hydrolyse liefert dann das 1-Hydroxyethyl-1-phenylhydrazin (**23**).<sup>[80]</sup>



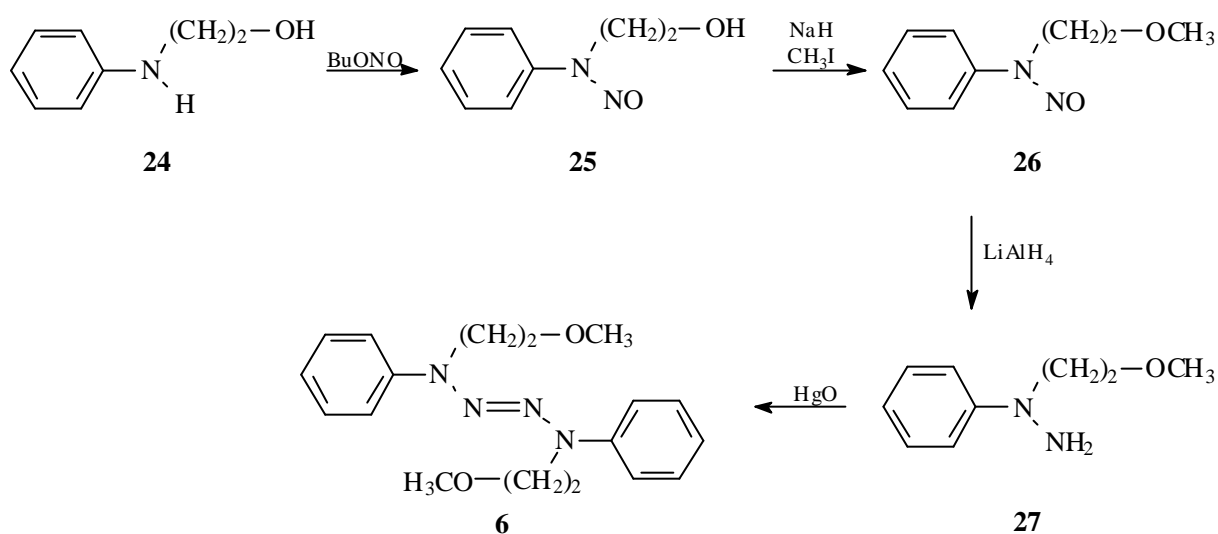
Diese Synthesvariante zur Darstellung des Hydrazins **23** liefert bessere Ausbeuten bei geringerem Synthesaufwand als die Reduktion des entsprechenden N-Nitrosamins,<sup>[81]</sup> da bei den aromatischen und halbaromatischen Hydrazinen die Verseifung zu den sekundären Aminen eine störende Nebenreaktion ist.<sup>[76]</sup> Das Verhältnis zwischen gewünschtem Produkt und unerwünschtem Verseifungsprodukt ist dabei häufig von den experimentellen Parametern wie Temperatur, Rühr- und Zutropfgeschwindigkeit und pH-Wert abhängig. Diese Reaktionen sind ein gutes Beispiel für Umsetzungen, die nach Turner et al.<sup>[82]</sup> deswegen auch „point reactions“ genannt werden.

Die Darstellung des kristallinen 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazens (**5**) erfolgt durch Oxidation des 1-Hydroxyethyl-1-phenylhydrazins (**23**) mit gelbem Quecksilber(II)oxid in befriedigender Ausbeute.



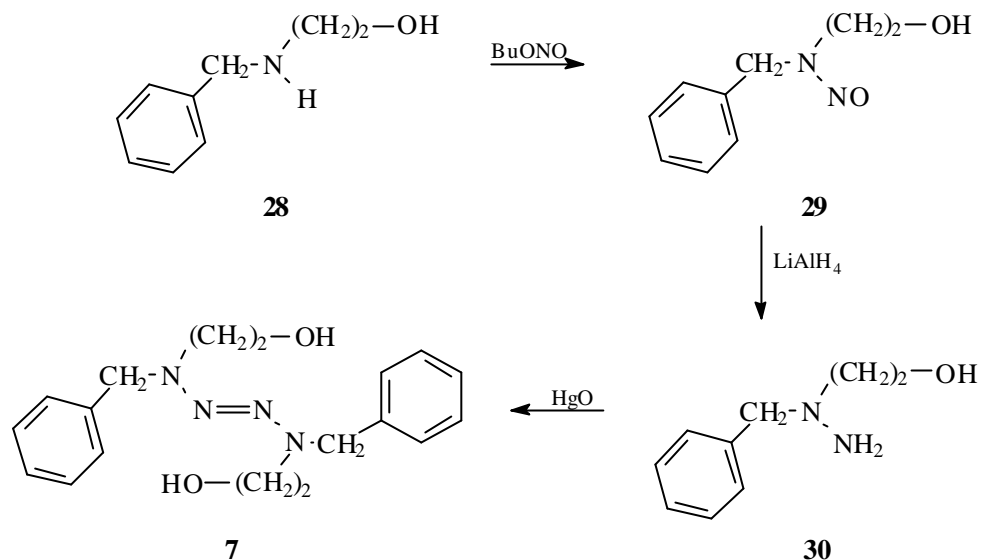
#### 4.6 Darstellung von 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (6)

Die Darstellung des 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazens (6) erfolgt über die Umsetzung des N-Hydroxyethylanilins (24) mit *n*-Butylnitrit zum 1-(Hydroxyethyl)-1-phenyl-nitrosamin (25), gefolgt von der Veretherung der Hydroxyfunktion mit Natriumhydrid und Iodmethan zum 1-(Methoxyethyl)-1-phenylnitrosamin (26). Die Ausbeuten sind dabei jeweils nahezu quantitativ. Anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt in befriedigender Ausbeute 1-(Methoxyethyl)-1-phenylhydrazin (27), welches in ebenfalls befriedigender Ausbeute mit gelbem Quecksilber(II)oxid zum kristallinen Tetrazen 6 oxidiert wird.



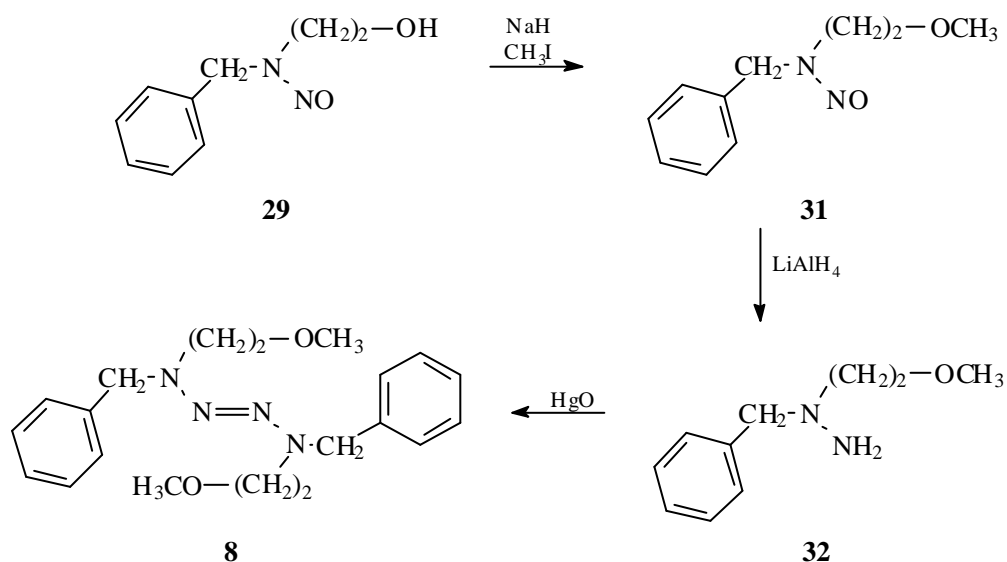
#### 4.7 Darstellung von 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (7)

Ausgangsverbindung zur Darstellung von 7 ist N-Benzyl-2-aminoethanol (28), das mit *n*-Butylnitrit in das 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)nitrosamin (29) überführt wird. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt in sehr guten Ausbeuten 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)hydrazin (30). Die oxidative Kupplung von 30 mit 1,4-Benzochinon ergibt nach Reinigung des Rohproduktes durch Flash-Chromatographie und dreifacher Umkristallisation in geringer Ausbeute das Tetrazen 7.



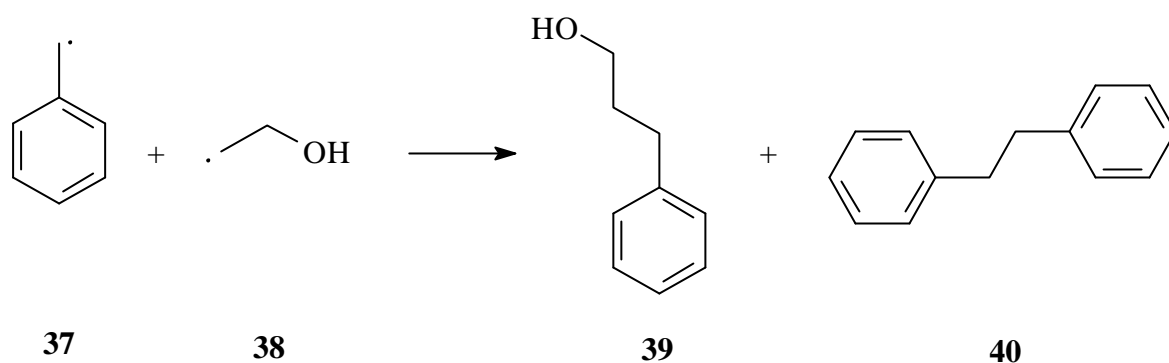
#### 4.8 Darstellung von 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(methoxyethyl)-2-tetrazen (**8**)

Die Veretherung der Hydroxygruppe des N-Nitrosamins **29** mit Natriumhydrid und Iodmethan zum 1-Benzyl-1-(methoxyethyl)nitrosamin (**31**) sowie nachfolgende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt in hoher Ausbeute das 1-Benzyl-1-(methoxyethyl)-hydrazin (**32**). Durch oxidative Kupplung mit 1,4-Benzochinon und fünffache Umkristallisation gelangt man in geringer Ausbeute zum Tetrazen **8**.

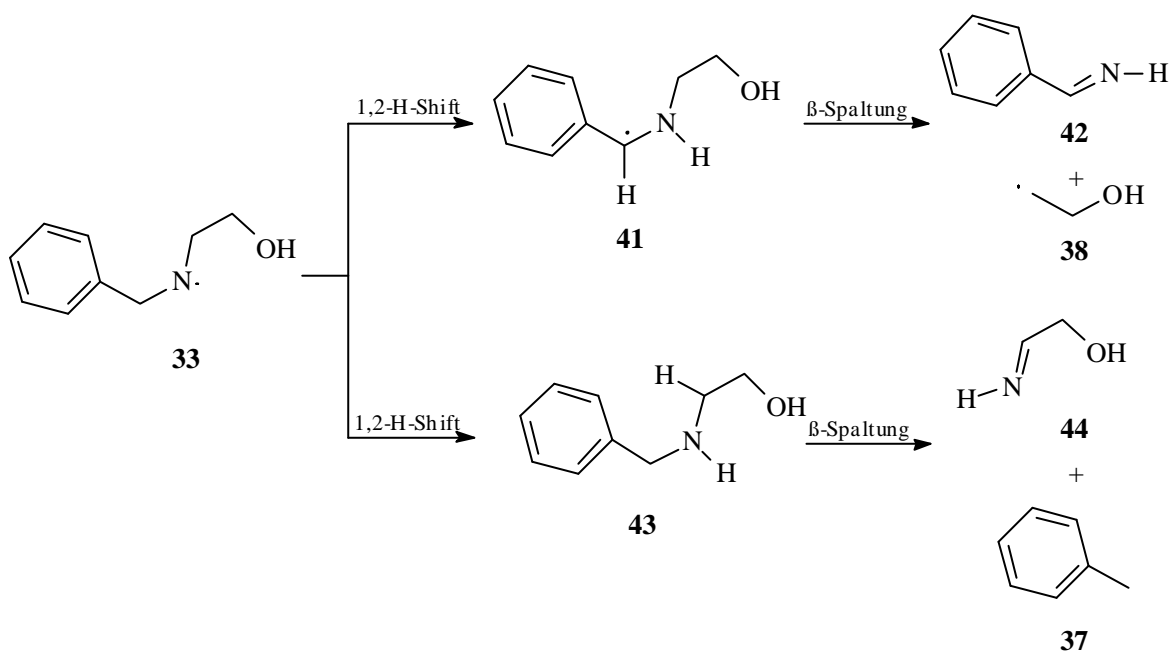




Diese Produkte entstehen wahrscheinlich durch Rekombination von Benzyl- und Hydroxyethylradikalen.



Für diesen radikalischen Mechanismus spricht weiterhin die Bildung einer Vielzahl weiterer Verbindungen, deren Auftreten nur durch Radikalreaktionen erklärt werden kann. Das Auftreten dieser Radikale ist durch eine 1,2-H-Verschiebung, gefolgt von einer  $\beta$ -Spaltung der primär gebildeten Aminylradikale, zu erklären.



Bei der Umsetzung des Methoxy-substituierten Hydrazins **32** mit gelbem Quecksilber(II)oxid werden die analogen Methoxy-substituierten Verbindungen zu **30** gefunden, als Hauptbestandteile werden Methoxypropylbenzol (ca. 29 %) und ebenfalls Bibenzyl (**40**) (ca. 8 %) identifiziert.

Ein derartiges Zerfallsmuster eines 2-Tetrazens ist bisher nicht beschrieben worden. Diese Konkurrenzreaktion zu der bekannten Reaktion der Aminylradikale (Rekombination und Disproportionierung) wurde in der Literatur<sup>[90]</sup> diskutiert, eine systematische Untersuchung der Reaktionen von Benzylamino- und Dibenzylaminoradikalen, u.a. auch aus der Zersetzung von 1,1,4,4-Tetrabenzyl-2-tetrazen, ergab dabei ausschließlich die Produkte der Disproportionierung.<sup>[ 72, 90 - 92]</sup>

Eine Erklärung für diesen Umstand ist die Tatsache, daß Untersuchungen zum Zerfall der Tetrazene ausschließlich an reinen Verbindungen durchgeführt wurden. Der Zerfall wurde dann entweder thermisch oder photolytisch ausgelöst. Im vorliegenden Fall sollte die Umsetzung der Hydrazine **30** und **32** mit Quecksilber(II)oxid zur Synthese der Tetrazene **7** und **8** eingesetzt werden. Dementsprechend können katalytische Einflüsse von elementarem Quecksilber, Quecksilberoxid oder auch quecksilberorganischer Spezies nicht ausgeschlossen werden, zudem das elementare Quecksilber zunächst feindispers und damit wahrscheinlich in einer für Katalysen günstigen Form vorliegt.



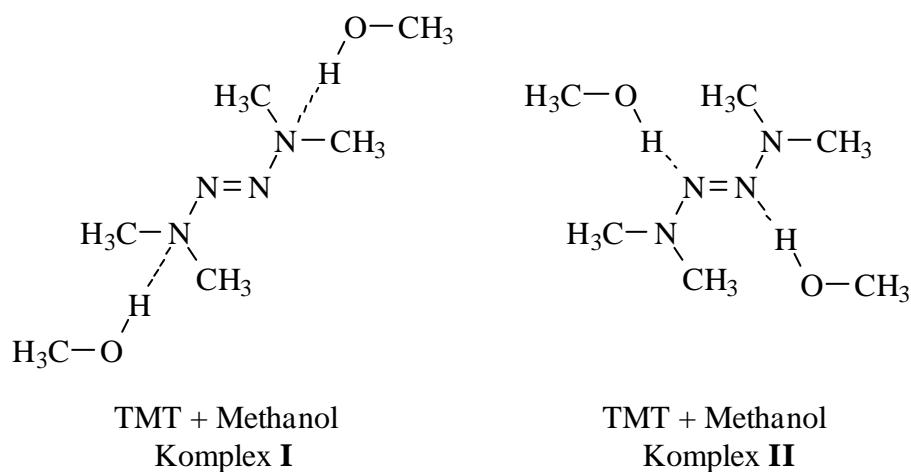
## 5 Quantenchemische Berechnungen

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen von Wasserstoffbrücken mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen auf die Verbindungen **1**, **3**, **5** und **7** diskutiert. Verwendet werden die semiempirische Methode PM3 und die HF/DFT-Methode B3LYP. Die generelle Eignung der verwendeten theoretischen Methoden zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken in 2-Tetrazinen wird durch ein geeignetes Modellsystem, bestehend aus 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazin (**TMT**) komplexiert mit zwei Molekülen Methanol, untersucht. Bei den Verbindungen **1** und **2** werden zur Überprüfung der theoretischen Methoden Photoelektronenspektren diskutiert.

Um Aussagen über den Einfluß von Wasserstoffbrücken auf 2-Tetrazene machen zu können, werden die untersuchten Verbindungen sowohl untereinander als auch mit ihren Methoxy-substituierten Derivaten **2**, **4**, **6**, **8**, **10** und den Modellsystemen verglichen.

### 5.1 Modelltheoretische Untersuchungen

Um festzustellen, ob 2-Tetrazene als Akzeptoren für Wasserstoffbrücken in Frage kommen und um die Eignung der theoretischen Methoden zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken bei 2-Tetrazinen zu bestimmen, werden geeignete Modellsysteme mit Hilfe quantenchemischer Rechenmethoden untersucht. Diese Modellsysteme bestehen aus 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazin (**TMT**), das mit zwei Molekülen Methanol über Wasserstoffbrücken entweder zu den Aminostickstoffatomen (Komplex **I**) oder den Azostickstoffatomen (Komplex **II**) komplexiert wird.



Verwendet werden die semiempirische Methode PM3 und die HF/DFT-Methode B3LYP mit dem Basissatz 6-31+G\*\*. Alle Systeme werden als zentrosymmetrisch angesehen (Punktgruppe  $C_i$ ).

Vergleicht man die Energien der Komplexe **I** und **II** mit der Summe der Energien der einzelnen Komponenten, so erlaubt dies eine Abschätzung der Stärke der unterschiedlichen Wasserstoffbrücken. Die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tab. 5.1: Berechnete Bildungsenthalpien nach PM3 bzw. absolute Energien nach B3LYP für die Komplexe **I** und **II**.

|   |                   | PM3<br>Bildungsenthalpie<br>$\Delta H_f$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] | B3LYP<br>Absolute Energie<br>$E$ [a.u.]     | B3LYP<br>Absolute Energie <sup>a)</sup><br>$E$ [a.u.] |
|---|-------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| A | Methanol          | -217.14                                                          | -115.734871                                 | -115.683632                                           |
| B | <b>TMT</b>        | 259.86                                                           | -378.598238                                 | -378.423654                                           |
| C | $\Sigma$ (2A + B) | -174.43                                                          | -610.067981                                 | -609.790918                                           |
| D | Komplex <b>I</b>  | -205.23                                                          | -610.084011                                 | -609.802537                                           |
| E | Komplex <b>II</b> | -203.09                                                          | -610.081846                                 | -609.801786                                           |
| F | $\Delta$ (D – C)  | -30.81                                                           | -0.016031<br>(-42.12 kJ mol <sup>-1</sup> ) | -0.011619<br>(-30.53 kJ mol <sup>-1</sup> )           |
| G | $\Delta$ (E – C)  | -28.66                                                           | -0.013865<br>(-36.43 kJ mol <sup>-1</sup> ) | -0.010868<br>(-28.56 kJ mol <sup>-1</sup> )           |
| H | $\Delta$ (D – E)  | -2.15                                                            | -0.002166<br>(-5.69 kJ mol <sup>-1</sup> )  | -0.000751<br>(-1.97 kJ mol <sup>-1</sup> )            |

a) Die absoluten Energien enthalten die Nullpunkts-Energie-Korrektur, die absoluten Energien der intermolekularen Komplexe **I** und **II** zusätzlich die counterpoise-Basissatzkorrektur nach Boys und Bernardi.<sup>[93, 94]</sup>

Sowohl die PM3- als auch die B3LYP-Berechnungen führen zu übereinstimmenden Ergebnissen. Nach PM3 wird der Aminokomplex **I** gegenüber den Ausgangsverbindungen um einen Betrag von  $\Delta\Delta H_f = -30.8$  kJ mol<sup>-1</sup>, gemäß B3LYP um einen Betrag von  $\Delta E = -30.5$  kJ mol<sup>-1</sup> stabilisiert. Die entsprechenden Werte für den Azokomplex **II** sind  $\Delta\Delta H_f = -28.7$  kJ mol<sup>-1</sup> nach PM3 und  $\Delta E = -28.6$  kJ mol<sup>-1</sup> nach B3LYP. Aus den erhaltenen Daten lässt sich damit die Energie einer alkoholischen OH...N-Wasserstoffbrücke zu den Aminostickstoffatomen auf ca. 15 – 16 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmen, die einer Wasserstoffbrücke zu einem Azostickstoffatom auf ca. 14 – 15 kJ mol<sup>-1</sup>.

Gemäß diesen Ergebnissen können  $\text{OH}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken zu 2-Tetrazenen als mittelstark charakterisiert werden. Die Aminostickstoffatome weisen dabei eine höhere Basizität als die Azostickstoffatome auf,<sup>[95]</sup> wodurch Wasserstoffbrücken zu diesem Stickstofftyp um ca.  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  energieärmer sind als Wasserstoffbrücken zu den Aminostickstoffatomen.

Die geometrische Struktur der Komplexe **I** und **II** wird in der folgenden Abbildung 5.1 veranschaulicht.

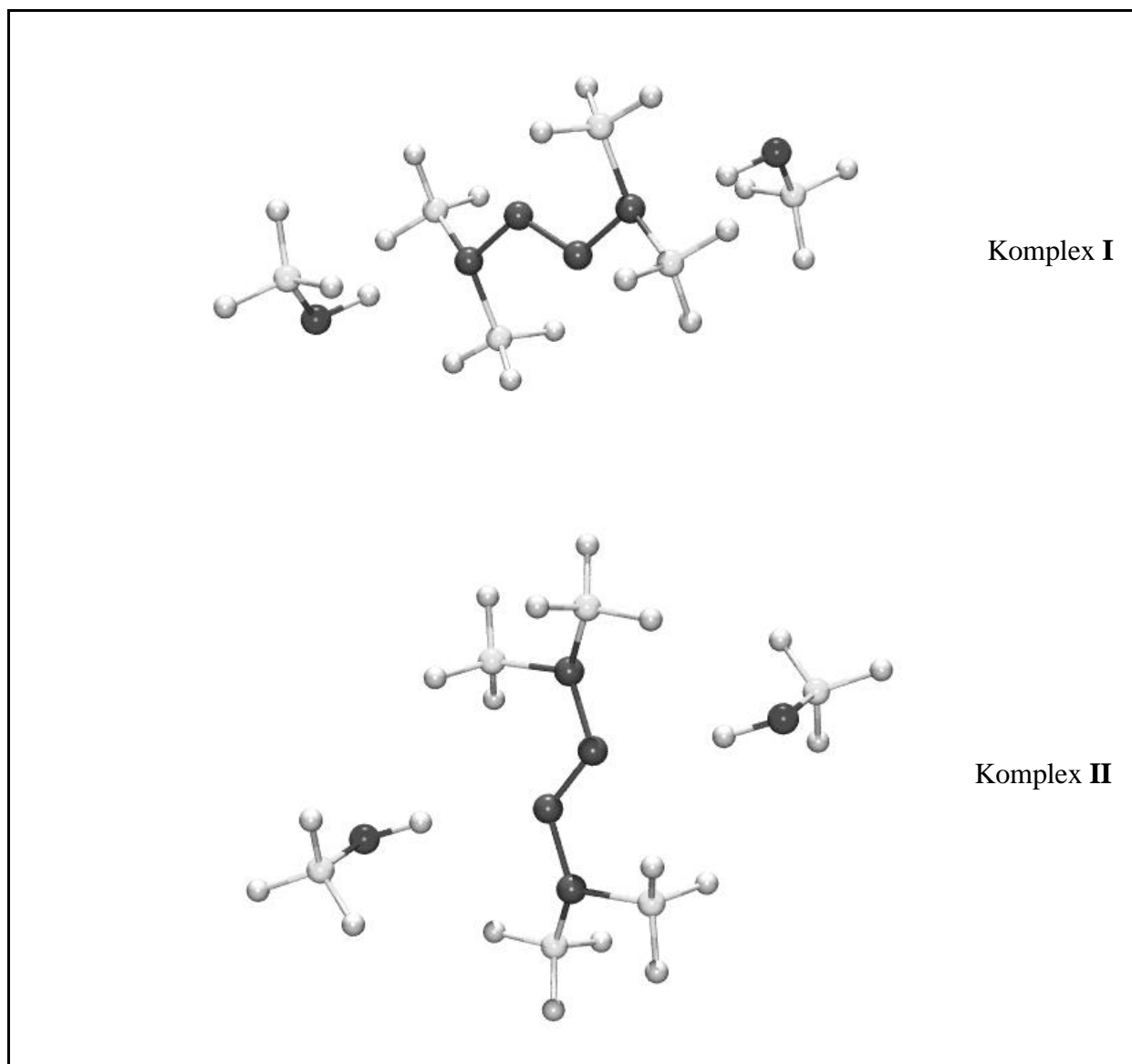


Abb. 5.1: Amino-Komplex **I** und Azo-Komplex **II** von 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen (**TMT**) mit zwei Molekülen Methanol (nach B3LYP/6-31+G\*\*).

In Komplex **I** liegen die beiden Methanolmoleküle ober- und unterhalb des Tetramethyltetrazens und die OH-Gruppen sind auf die deutlich pyramidalen Aminostickstoffatome N<sup>1</sup> und N<sup>4</sup> (Summe der Bindungswinkel = 343 °) gerichtet, der OH...N-Abstand beträgt 201.1 pm. In Komplex **II** sind die OH-Gruppen der Methanolmoleküle nahe der Ebene der N<sub>4</sub>-Kette angeordnet, die alkoholischen Methylgruppen liegen wie bei Komplex **I** ober- und unterhalb des **TMT**. Der OH...N-Abstand beträgt hier 209.0 pm. Weitere ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Beide Komplexe zeigen nach diesen Parametern eine „normale“ Struktur der Wasserstoffbrückenbindung.<sup>[23, 24]</sup>

Tab. 5.2: Absolute Energie  $E$  [a.u.], ausgewählte Strukturparameter – Bindungslängen [pm] und Winkel [°] – und Orbitalenergien [eV] von **TMT** sowie den Komplexen **I** und **II** (nach B3LYP/6-31+G\*\*).<sup>[77]</sup>

|            | <b>TMT</b>  | Komplex <b>I</b> | Komplex <b>II</b> |
|------------|-------------|------------------|-------------------|
| $E$        | -378.598238 | -610.084011      | -610.081846       |
| N N        | 137.7       | 138.7            | 137.4             |
| N=N        | 125.7       | 125.3            | 126.2             |
| N C        | 145.8       | 146.6            | 146.0             |
| O H        |             | 97.6             | 97.3              |
| N...H      |             | 201.1            | 209.0             |
| N=N N      | 114.1       | 114.0            | 115.1             |
| N N C      | 110.9       | 110.1            | 111.7             |
|            | 118.5       | 118.0            | 119.1             |
| C N C      | 116.1       | 115.0            | 116.0             |
| =N N...H   |             | 107.9            |                   |
| N=N...H    |             |                  | 134.4             |
| O H...N    |             | 167.2            | 169.7             |
| N=N N C    | 151.8       | 149.5            | 147.8             |
|            | 13.9        | 14.7             | 8.2               |
| N=N N...H  |             | -99.5            |                   |
| N N=N...H  |             |                  | -37.5             |
| =N N...H O |             | 174.9            |                   |
| N=N...H O  |             |                  | 162.2             |
| $\pi_3$    | -5.33       | -6.22            | -5.82             |
| $\pi_N^+$  | -6.81       | -7.45            | -7.53             |
| $\pi_2$    | -7.45       | -8.04            | -7.94             |

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zur Tetrazeneinheit verursacht nur geringe Änderungen in der geometrischen Struktur des **TMT**. Verglichen mit freiem **TMT** wird in Komplex **I** die N–N-Bindung um 1.0 pm verlängert und die N=N-Bindung geringfügig verkürzt. In Komplex **II** sind die Auswirkungen auf die N–N und N=N-Bindungslängen umgekehrt, vom Wert aber sehr gering.

In der elektronischen Struktur der Komplexe **I** und **II** zeigen sich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken im Vergleich zu freiem **TMT**, im Gegensatz zur geometrischen Struktur, deutliche Unterschiede. Ein Orbitalkorrelationsdiagramm<sup>[77]</sup> für **TMT**, Methanol und die Komplexe **I** und **II** wird in der folgenden Abbildung 5.2 dargestellt.

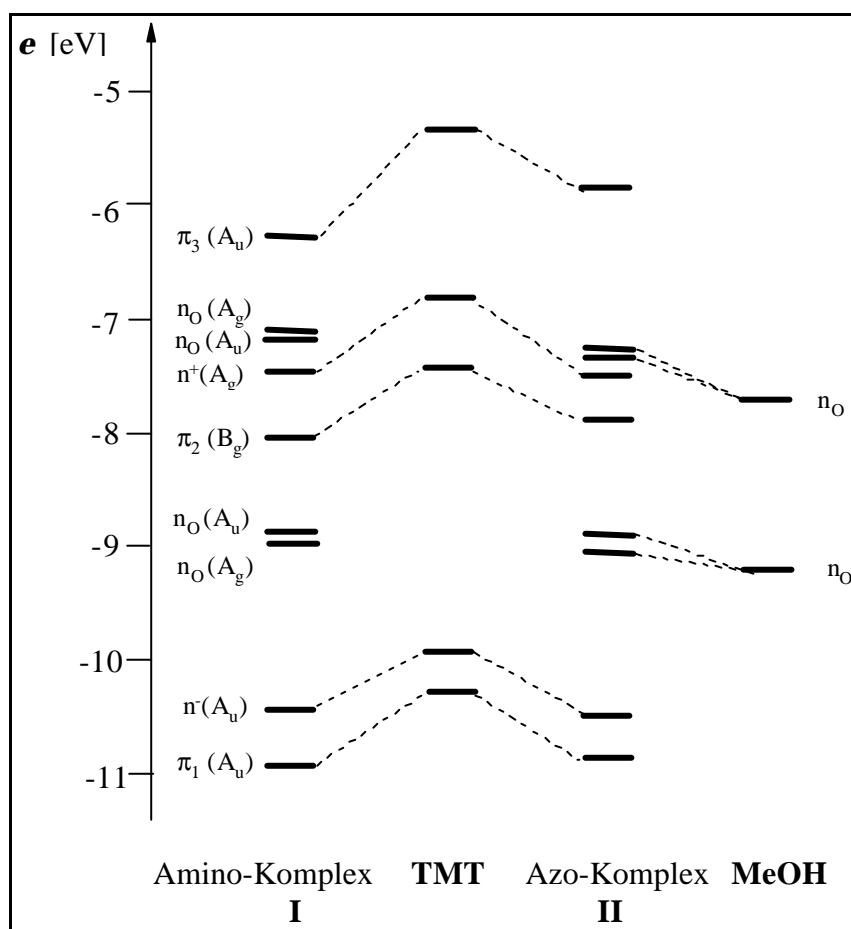


Abb. 5.2: Orbitalkorrelationsdiagramm für 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen (**TMT**), Methanol und die Komplexe **I** und **II**.<sup>[77]</sup>

Vergleicht man die mit B3LYP berechneten Orbitalenergien von Methanol und **TMT** mit ihren durch PE-Spektroskopie ermittelten Ionisationspotentialen,<sup>[16, 96]</sup> so ergibt sich, daß die absolut berechneten Werte um ca. 2 – 3 eV zu niedrig sind, die Orbitalsequenz und der energetische Abstand der Orbitale untereinander (das „spacing“) wird durch die B3LYP-

Methode ausgezeichnet widergegeben. Dies kann als Indiz für die Verlässlichkeit der Berechnung im Hinblick auf die Modellkomplexe **I** und **II** gewertet werden.

Aus den berechneten Daten geht hervor, daß die Orbitale des **TMT** durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken stabilisiert werden, während die  $n_O$ -Orbitale der Methanolkomplexe destabilisiert werden. Frühere Untersuchungen in unserem Arbeitskreis<sup>[15]</sup> ergaben, daß die thermodynamische Stabilität von 2-Tetrazenen entscheidend durch den energetischen Abstand des antibindenden  $\pi_3$  zum bindenden  $\pi_2$ -Orbital bestimmt wird. Eine Verringerung dieses Abstandes zeigt eine Destabilisierung des 2-Tetrazens an. In Komplex **I** wird nach B3LYP eine Verringerung des  $\pi_3/\pi_2$ -Abstandes um 0.30 eV gefunden, während für **II** der Abstand unverändert bleibt. Die PM3-Berechnungen führen zum gleichen Ergebnis.

Im Einklang mit unseren früheren Erkenntnissen bezüglich der Beziehung zwischen elektronischer Struktur und thermodynamischer Stabilität und zusammen mit den Erwartungen bezüglich stabilisierender bzw. destabilisierender Einflüsse von Wasserstoffbrücken auf die 2-Tetrazeneinheit (s.o.), kann geschlossen werden, daß der Amino-Komplex **I** durch Wasserstoffbrücken destabilisiert wird, während die Stabilität des Azo-Komplexes **II** durch Wasserstoffbrücken nicht beeinflußt wird.

## 5.2      **1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (1)** **1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (2)**

Die quantenchemischen Berechnungen an 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**1**) sind im Rahmen dieser Arbeit von großer Bedeutung, da **1** als „reale“ Variante der Modellkomplexe **I** und **II** betrachtet werden kann. **1** läßt sich aus **I** bzw. **II** durch eine formale C-C-Verknüpfung eines Aminokohlenstoffatoms des **TMT** mit einem Kohlenstoffatom eines Methanolkomplexes darstellen. Die geometrischen und elektronischen Eigenschaften von **1** sollten denen von **I** bzw. **II** sehr ähnlich sein, was die Qualität der Modellrechnungen bestätigen würde. Durch Vergleich von **1** mit seinem Methoxyderivat **2** lassen sich weitere Aussagen über den Einfluß von Wasserstoffbrücken auf die Tetrazeneinheit machen.

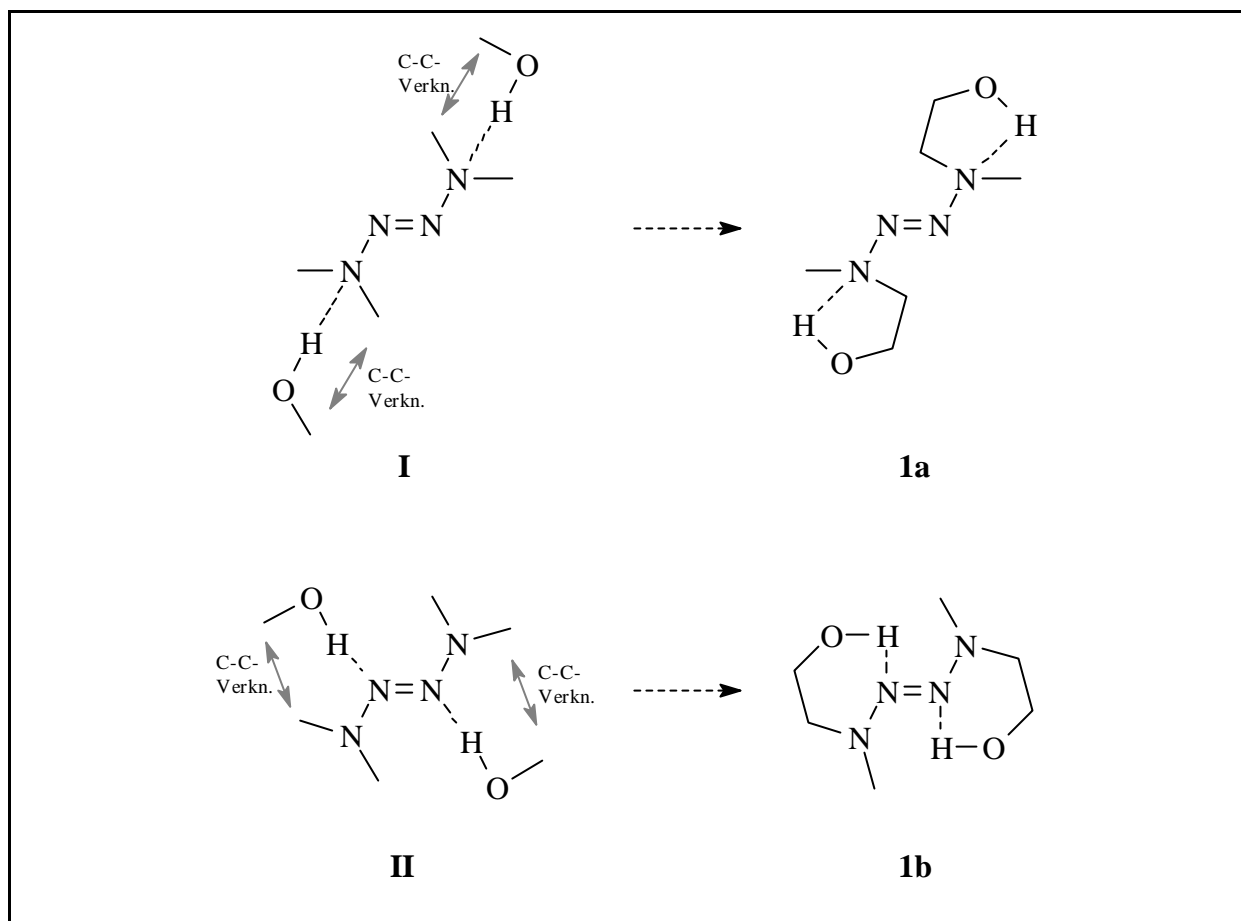


Abb. 5.3: Formale C-C-Verknüpfung der Komplexe **I** und **II** zu den Konformeren **1a** und **1b**.

Um festzustellen, ob in **1** Konformationen auftreten, die intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Amino- bzw. Azostickstoffatomen ausbilden, werden Kraftfeldrechnungen (MMX-Kraftfeld) an **1** durchgeführt. Dabei werden zwei bevorzugte Konformationen **1b** und **1c** mit intramolekularen Wasserstoffbrücken zu den Azostickstoffatomen gefunden, sowie eine „offene“ Konformation **1d**, die keine intramolekulare Assoziation zeigt (s. Abb. 5.4).

Eine dem Aminokomplex **II** entsprechende stabile Konformation **1a** wird weder durch die Kraftfeldrechnungen, noch durch quantenchemische Berechnungen gefunden. Begründet werden kann dies mit dem Konformationsverhalten der Hydroxyethylfunktion, deren „erlaubten“ Bindungs- und Diederwinkel offensichtlich keine solche Konformation zulässt, da es mit der Amino-Methylgruppe zu sterischen Hinderungen kommt, die eine intramolekulare Wasserstoffbrücke analog zu **II** unmöglich machen (s. Abb. 5.3), obwohl die Aminostickstoffatome aufgrund ihrer höheren Basizität als Wasserstoffbrückenakzeptoren gegenüber den Azostickstoffatomen bevorzugt sind (s.o.).

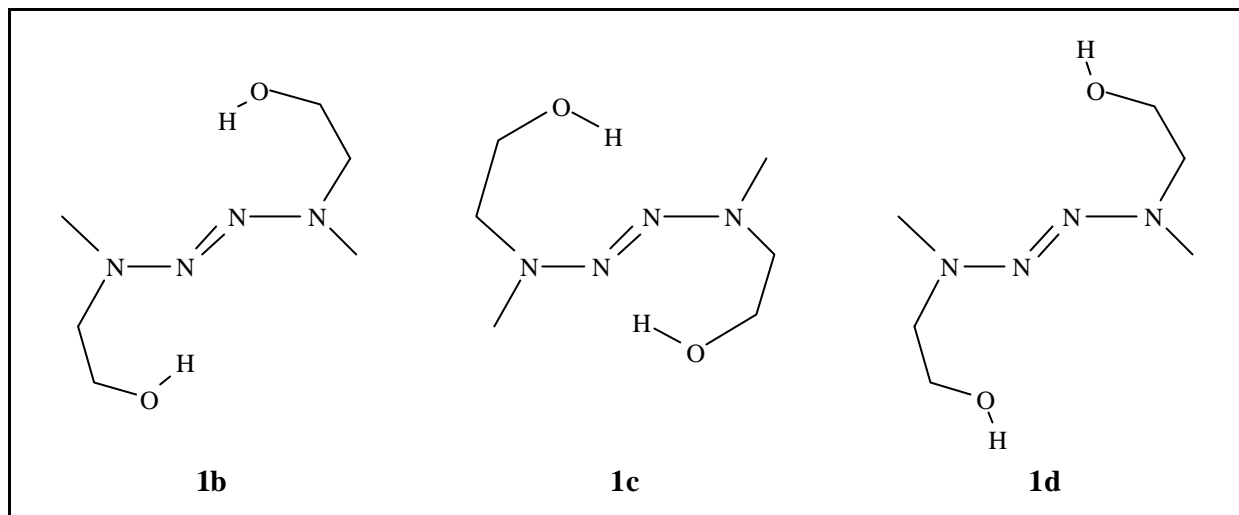
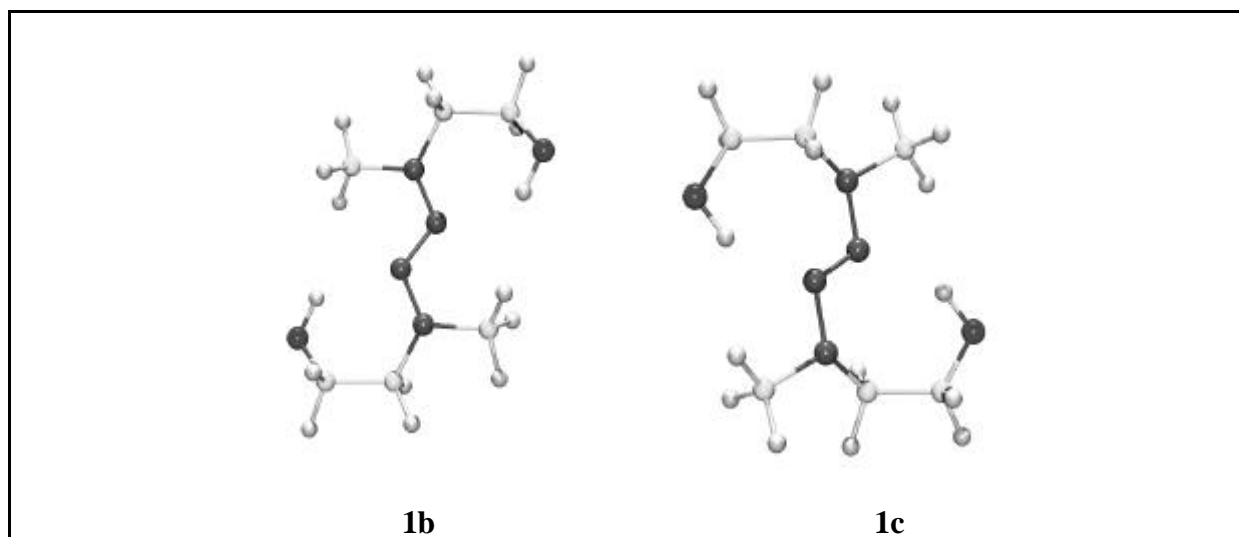


Abb. 5.4: Aus Kraftfeldrechnungen ermittelte Konformationen **1b** – **1d** für 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**1**).

Die erhaltenen Geometrien der Konformere **1b** – **1d** aus den Kraftfeldrechnungen werden als Startgeometrien für eine folgende semiempirische PM3-Rechnung benutzt. Die auf diese Weise optimierten Strukturen werden wiederum als Startgeometrien für eine folgende HF/DFT-B3LYP-Rechnung verwendet. Die berechneten geometrischen Strukturen der Konformere **1b** – **1d** sowie dem 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**2**) sind in der folgenden Abbildung 5.5 dargestellt.





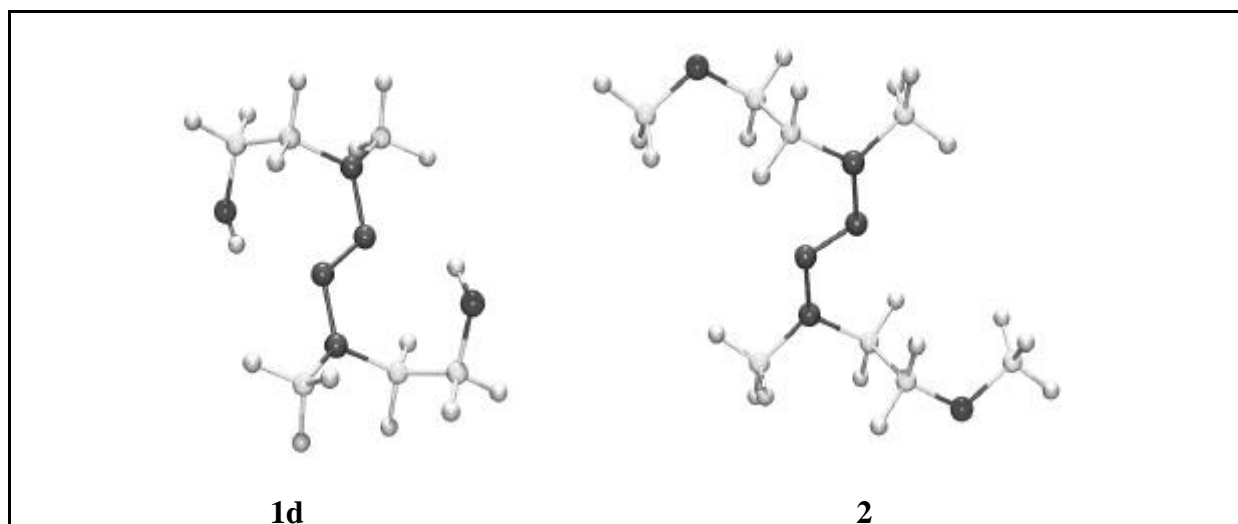


Abb. 5.5: Strukturen der Konformeren **1b** – **1d**, sowie ihrem Methoxyderivat **2** (B3LYP-Ergebnisse).

Die nach PM3 berechneten Strukturen entsprechen im Wesentlichen denen der B3LYP-Rechnung und werden nicht weiter diskutiert. Die folgende Tabelle 5.3 zeigt die absoluten Energien und ausgewählte Strukturparameter für den Modellkomplex **II**, sowie **1b** – **1d** und **2** (B3LYP-Ergebnisse).

Tab. 5.3: Absolute Energie  $E$  [a.u.], ausgewählte Strukturparameter – Bindungslängen [pm] und Winkel [°] – von **II**, **1b** – **1d** sowie **2** (nach B3LYP/6-31+G\*\*).

|           | Komplex <b>II</b> | <b>1b</b>   | <b>1c</b>   | <b>1d</b>   | <b>2</b>    |
|-----------|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $E$       | -610.081846       | -607.672539 | -607.668549 | -607.663746 | -686.269022 |
| N N       | 137.4             | 137.3       | 137.2       | 137.2       | 137.5       |
| N=N       | 126.2             | 126.0       | 125.7       | 125.9       | 125.7       |
| N C       | 146.0             | 145.9       | 146.3       | 145.5       | 145.6       |
| N C       |                   | 147.1       | 147.5       | 146.3       | 146.3       |
| O H       | 97.3              | 97.0        | 97.4        | 96.9        |             |
| N···H     | 209.0             | 210.9       | 196.5       | 218.5       |             |
| N=N N     | 115.1             | 114.9       | 115.5       | 115.6       | 114.6       |
| N N C     | 111.7             | 118.3       | 110.7       | 112.5       | 112.0       |
| N N C     | 119.1             | 112.1       | 120.0       | 121.3       | 120.6       |
| C N C     | 116.0             | 117.0       | 116.2       | 118.2       | 118.1       |
| N=N···H   | 134.4             | 143.2       | 120.2       | 103.5       |             |
| O H···N   | 169.7             | 134.1       | 153.0       | 137.6       |             |
| N=N N C   | 147.8             | 13.2        | 164.6       | 152.5       | 159.6       |
| N=N N C   | 8.2               | 154.0       | 24.9        | 4.2         | 13.5        |
| N N=N···H | -37.5             | 3.2         | 17.4        | -50.9       |             |
| N=N···H O | 162.2             | 165.6       | -27.5       | 6.6         |             |

Die Strukturen **1b** und **1c** lassen eine große strukturelle Ähnlichkeit mit dem Modellkomplex **II** erkennen, was als erstes Indiz für die Verlässlichkeit der Modellrechnung gewertet werden kann. Die meisten Strukturdaten der Tetrazeneinheit sind für alle aufgeführten Verbindungen nahezu identisch, größere Unterschiede zeigen sich jedoch in den Geometrien der auftretenden intramolekularen Wasserstoffbrücken. **1c** zeigt mit 196.5 pm zwar die kürzeste N··H-Wasserstoffbrücke, laut Rechnung ist dieses Konformer jedoch um einen Betrag von 10.5 kJ mol<sup>-1</sup> energiereicher als das Konformer **1b**. In diesem zeigt die N··H-Brücke mit 210.9 pm immer noch einen für Wasserstoffbrücken typisch kleinen Wert, der auch dem N··H-Abstand im Modellkomplex **II** (209.0 pm) sehr nahe kommt. **1d** weist mit 218.5 pm zwar auch einen kurzen N··H-Abstand auf, die Hydroxyethyleinheit steht aber nahezu senkrecht auf der Ebene der Tetrazeneinheit, was zur Ausbildung einer N··H-Brücke extrem ungünstig ist. Bei **II**, **1b** und **1c** liegt die Hydroxyethyleinheit in der Ebene der Tetrazeneinheit und die OH-Funktionen sind auf die Azostickstoffatome gerichtet, wie folgende Abbildung 5.6 von **1b** und **1d** zeigt.

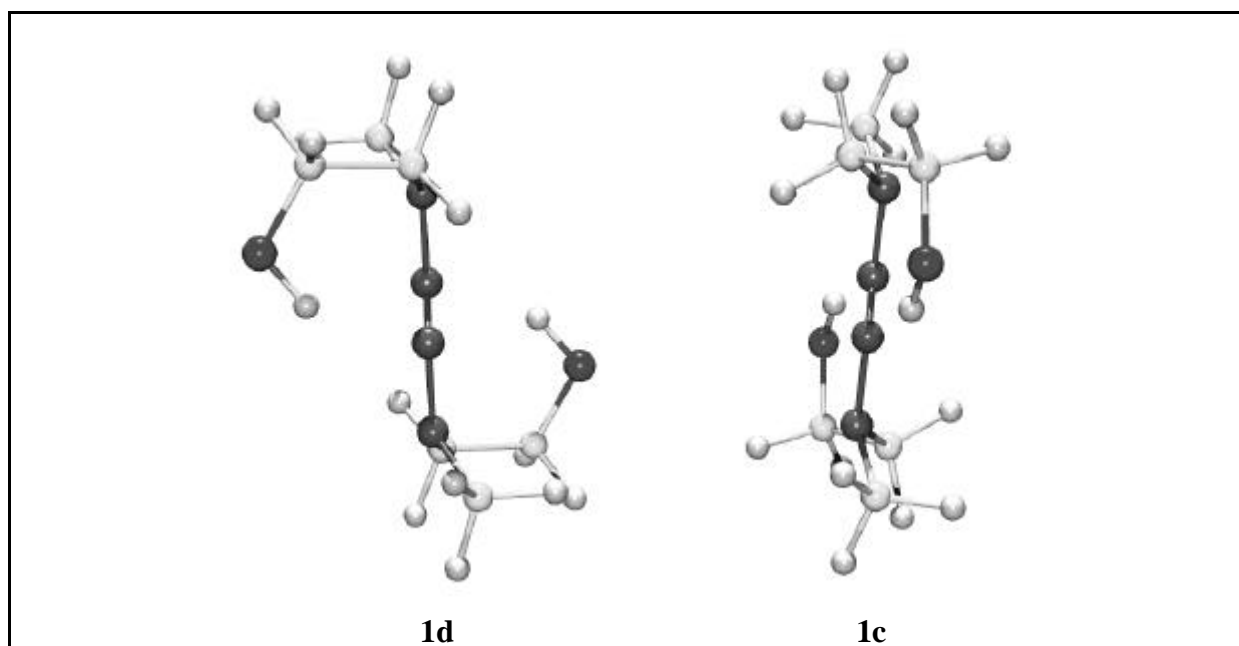


Abb. 5.6: Struktur der Hydroxyethyleinheit in **1d** und **1c**.

Daß **1d** keine reguläre Wasserstoffbrücken wie **1b** und **1c** ausbildet, läßt sich auch aus den absoluten Energien ableiten. Diese ist bei **1d** 12.6 kJ mol<sup>-1</sup> höher als bei **1c** und weitere 10.5 kJ mol<sup>-1</sup> höher als bei **1b**. Die Energiedifferenz  $\Delta E_{1b-1d} = 23.1$  kJ mol<sup>-1</sup> korreliert gut mit der am Modellkomplex **II** gefundenen Stabilisierung von  $\Delta E = 28.6$  kJ mol<sup>-1</sup>, verursacht durch N··H-Wasserstoffbrücken (s.o.).

Der Energieunterschied von **1b** zu **1c** von  $\Delta E_{1c-1b} = 10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  läßt sich damit erklären, daß in **1b** durch die Wasserstoffbrücken ein energetisch günstiger Sechsring gebildet wird, während bei **1c** ein energetisch ungünstigerer Siebenring auftritt.

Vergleicht man die Strukturdaten untereinander genauer, so ergibt sich, daß **1b** tatsächlich die größte Ähnlichkeit mit dem Modellkomplex **II** aufweist, während **1c** insbesondere einige Abweichungen bei der Struktur der N...H-Wasserstoffbrücke gegenüber **II** zeigt. Das Konformer **1d** besitzt dagegen eher strukturelle Ähnlichkeit mit der Methoxyverbindung **2**. Insgesamt sind die Einflüsse der Wasserstoffbrücken auf die Struktur der Tetrazeneinheit eher gering, was sich auch bei der Berechnung der Modellkomplexe **I** und **II** bereits gezeigt hat.

Größere Unterschiede als bei der Geometrie sollten die Wasserstoffbrücken in der elektronischen Struktur, analog zu den Komplexen **I** und **II**, bei den Konformeren **1b** – **1d** verursachen. Die folgende Tabelle 5.4 zeigt die durch PM3-Rechnungen erhaltenen Orbitalenergien der Verbindungen Komplex **II**, **1b** – **1d** und **2**.

Tab. 5.4: Orbitalenergien [eV] von **II**, **1b** – **1d** und **2** nach PM3.

|                        | Komplex <b>II</b> | <b>1b</b> | <b>1c</b> | <b>1d</b> | <b>2</b> |
|------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| $\pi_3$                | -9.09             | -9.13     | -9.28     | -8.74     | -8.87    |
| $\pi_2$                | -9.87             | -10.05    | -10.18    | -9.60     | -9.64    |
| $n_N^+$                | -10.90            | -10.79    | -11.15    | -10.47    | -10.63   |
| $n_O^-$                | -10.98            | -11.18    | -10.92    | -11.34    | -10.97   |
| $n_O^+$                | -11.01            | -11.21    | -10.86    | -11.45    | -11.14   |
| $\pi_1$                | -13.31            | -13.63    | -13.78    | -13.25    | -13.07   |
| $\Delta (\pi_3/\pi_2)$ | 0.78              | 0.92      | 0.89      | 0.86      | 0.76     |

Es ist gut zu erkennen, daß die Wasserstoffbrücken einen deutlichen Einfluß auf die elektronische Struktur der Tetrazeneinheit ausüben. Vergleicht man **1d** mit den Konformeren **1b** und **1c**, so werden bei diesen die  $\pi$ -Orbitale um ca. 0.5 eV stabilisiert, die  $n_O$ -Orbitale des Sauerstoffs werden in etwa dem gleichen Ausmaß (0.3 – 0.4 eV) destabilisiert. Diese Werte stimmen ausgezeichnet mit denen der Modellrechnungen an **TMT** und den Komplexen **I** und **II** überein. Der für die Stabilität entscheidende Abstand zwischen dem anti-bindenden  $\pi_3$ - und bindenden  $\pi_2$ -Orbital wird nur geringfügig ( 0.03 – 0.06 eV) vergrößert, was ebenfalls im Einklang mit den Modellrechnungen steht.

Auch bei der elektronischen Struktur ergibt sich wie bei der geometrischen Struktur, daß **1b** große Ähnlichkeit mit dem Komplex **II** aufweist, während die offene Konformation **1d** eher mit dem Methoxytetrazen **2** zu vergleichen ist. **1c** ähnelt zwar auch **II**, zeigt aber wie in der geometrischen ebenfalls in der elektronischen Struktur einige Abweichungen, so auch eine andere Orbitalsequenz als **1b** und **II**.

Die B3LYP-Rechnungen bestätigen im Wesentlichen die PM3-Ergebnisse. Nachfolgend sind in Tab. 5.5 die Orbitalenergien für **II**, **1b–1d** und **2** nach B3LYP aufgeführt.

Tab. 5.5: Orbitalenergien [eV] von **II**, **1b–1d** und **2** nach B3LYP/6-31+G\*\*.

|                        | Komplex <b>II</b> | <b>1b</b> | <b>1c</b> | <b>1d</b> | <b>2</b> |
|------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| $\pi_3$                | -5.82             | -5.85     | -5.84     | -5.45     | -5.21    |
| $n_O^+$                | -7.25             | -7.28     | -7.27     | -7.25     | -6.90    |
| $n_O^-$                | -7.29             | -7.47     | -7.30     | -7.43     | -7.33    |
| $n_N^+$                | -7.53             | -7.61     | -7.70     | -7.54     | -6.93    |
| $\pi_2$                | -7.93             | -8.06     | -8.09     | -7.83     | -7.98    |
| $n_N^-$                | -10.48            | -10.53    | -10.22    | -10.07    | -10.28   |
| $\pi_1$                | -10.88            | -10.67    | -11.33    | -10.99    | -10.63   |
| $\Delta (\pi_3/\pi_2)$ | 2.11              | 2.21      | 2.25      | 2.38      | 2.77     |

Nach den B3LYP-Rechnungen werden bei **1b** und **1c** die  $\pi$ -Orbitale durch die Wasserstoffbrücken in unterschiedlichen Ausmaßen stabilisiert. Insbesondere die  $\pi_3$ -Orbitale werden gegenüber **1d** um ca. 0.4 eV energetisch abgesenkt. Bei den  $n_O$ -Orbitalen tritt, wie erwartet, eine entsprechende Destabilisierung um etwa 0.2 eV auf. Im Vergleich mit **2** werden diese  $n_O$ -Orbitale jedoch ebenfalls, in unterschiedlichem Ausmaß, stabilisiert.

Größere Unterschiede zur PM3-Rechnung treten jedoch beim energetischen  $\pi_3$ - $\pi_2$ -Abstand und beim Methoxytetrazen **2** auf. Vergleicht man die offene Konformation **1d** mit **2**, so ist die geometrische und elektronische Struktur laut der B3LYP-Methode zwar immer noch ähnlich, im Gegensatz zur PM3-Methode tritt aber eine deutliche Vergrößerung des  $\pi_3$ - $\pi_2$ -Abstandes bei **2** um ca. 0.4 eV auf. Bei **1d** ist dieser Abstand seinerseits um ca. 0.1 – 0.2 eV größer als bei den Konformationen **1b**, **1c** und Komplex **II**, die Wasserstoffbrücken ausbilden.

Gemäß diesem Ergebnis sollte **1** durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Azostickstoffatomen bereits im Grundzustand destabilisiert werden. Tatsächlich zersetzt sich **1** bereits bei Temperaturen oberhalb von 100 °C deutlich, während das Methoxyderivat **2** erst bei Temperaturen ab 140 °C Zersetzung zeigt. Dieser Effekt kann allerdings auch durch Stabilisierung von Übergangszuständen, die bei der Zersetzung von 2-Tetrazenen durchlaufen werden, durch Wasserstoffbrücken erklärt werden. Auf diesen Umstand wird in Kap. 5.6 näher eingegangen.

Von den Verbindungen **1** und **2** konnten Photoelektronenspektren aufgenommen werden. **1** zeigt dabei bereits bei Temperaturen oberhalb von 110 °C deutliche Stickstoffabspaltung, während **2** bei dieser Temperatur unzersetzt bleibt. Da **1** deswegen nur bei niedriger Temperatur mit entsprechend niedrigem Dampfdruck vermessen werden konnte, ist das Signal-Rausch-Verhältnis schlecht, was eine detaillierte Bandenzuordnung schwierig macht. In der folgenden Abbildung 5.7 sind die PE-Spektren von **1** und **2** dargestellt.

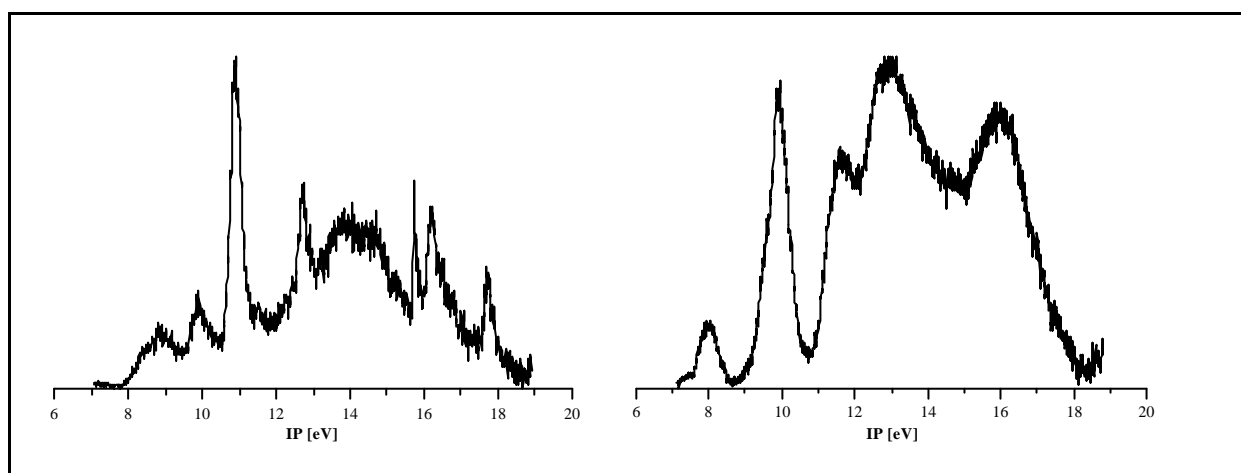


Abb. 5.7: He(I)-Photoelektronenspektren der Verbindungen **1** (links) und **2** (rechts).

Die folgende Tabelle 5.6 enthält die aus den PE-Spektren ermittelten ersten vier Ionisationspotentiale der 2-Tetrazene **1** und **2**. Für die Orbitalenergien von **1** nach PM3 und B3LYP sind die gemittelten Werte für die wasserstoffbrückenbildenden Konformere **1b** und **1c** dargestellt, da die Ionisationspotentiale von **1** eindeutig auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken deuten. Die berechnete offene Struktur **1d** findet daher in den berechneten Orbitalenergien keine Berücksichtigung. Die Orbitalenergien der  $n_O$ -Orbitale sind sowohl für **1** als auch für **2** aus den Werten für  $n_O^+$  und  $n_O^-$  gemittelt.

Tab. 5.6: Vertikale Ionisationspotentiale IP [eV], Zuordnung und Orbitalenergien  $-\epsilon$  [eV] nach PM3 und B3LYP/6-31+G\*\* von **1** (links) und **2** (rechts).

| IP    | Zuordnung        | $-\epsilon_{\text{PM3}}$ | $-\epsilon_{\text{B3LYP}}$ | IP   | Zuordnung        | $-\epsilon_{\text{PM3}}$ | $-\epsilon_{\text{B3LYP}}$ |
|-------|------------------|--------------------------|----------------------------|------|------------------|--------------------------|----------------------------|
| 8.89  | $\pi_3$          | 9.21                     | 5.85                       | 8.00 | $\pi_3$          | 8.87                     | 5.21                       |
| 9.90  | $n_{\text{N}}^+$ | 10.97                    | 7.66                       | 9.27 | $n_{\text{N}}^+$ | 10.63                    | 6.93                       |
| 10.70 | $\pi_2$          | 10.12                    | 8.08                       | 9.53 | $\pi_2$          | 9.64                     | 7.98                       |
| 10.92 | $n_{\text{O}}$   | 11.04                    | 7.33                       | 9.90 | $n_{\text{O}}$   | 11.06                    | 7.12                       |

Die PE-Spektren bestätigen weitestgehend die quantenchemischen Rechnungen. Das erste Ionisationspotential von **1** ( $\pi_3$ ) ist gegenüber dem von **2** um ca. 0.7 eV zu höherer Energie verschoben, genau um den Betrag, den die B3LYP-Rechnung angibt. Auch die übrigen Ionisationsbanden weisen größtenteils eine Verschiebung zu höheren Energien auf, wie es die B3LYP-Rechnung angibt, so daß von einer guten Übereinstimmung der theoretischen und experimentell ermittelten elektronischen Struktur des 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**1**) und dem 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**2**) gesprochen werden kann.

### 5.3 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (**3**) 1,1,4,4-Tetrakis(methoxyethyl)-2-tetrazen (**4**)

Die 2-Tetrazene **3** und **4** werden in der gleichen Weise wie die 2-Tetrazene **1** und **2** durch theoretische Methoden untersucht. Bei der Konformationsanalyse von **3** durch Kraftfeldrechnungen (MMX-Kraftfeld) werden drei bevorzugte Konformationen **3a** – **3c**, analog zu den Konformationen **1b** – **1d**, gefunden. **3a** und **3b** stellen Konformationen dar, die intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Azostickstoffatomen ausbilden, **3c** stellt eine offene Konformation ohne Wasserstoffbrücken dar.

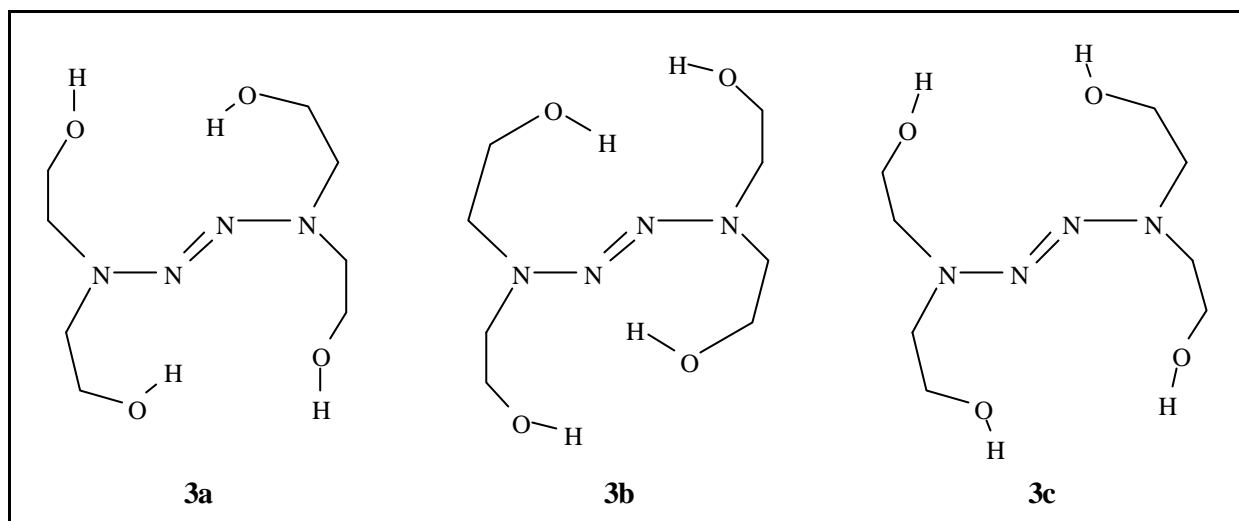
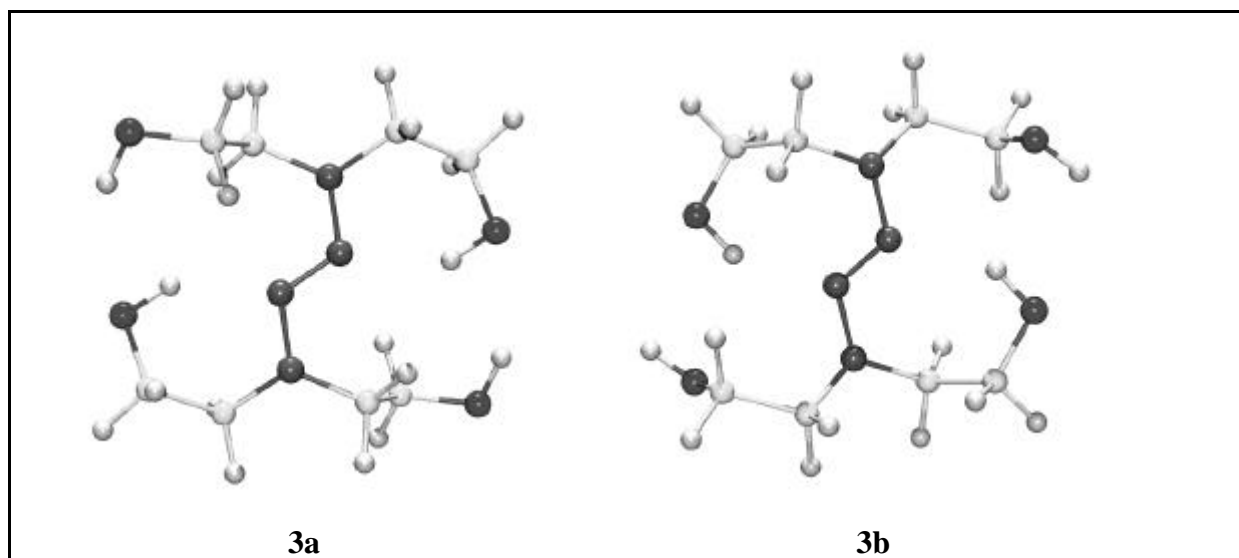


Abb. 5.8: Aus Kraftfeldrechnungen ermittelte Konformationen **3a** – **3c** für 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (**3**).

Die berechneten Strukturen (B3LYP-Ergebnisse) der drei Konformationen **3a** – **3c** und **4** sind in der folgenden Abbildung 5.9 aufgeführt.



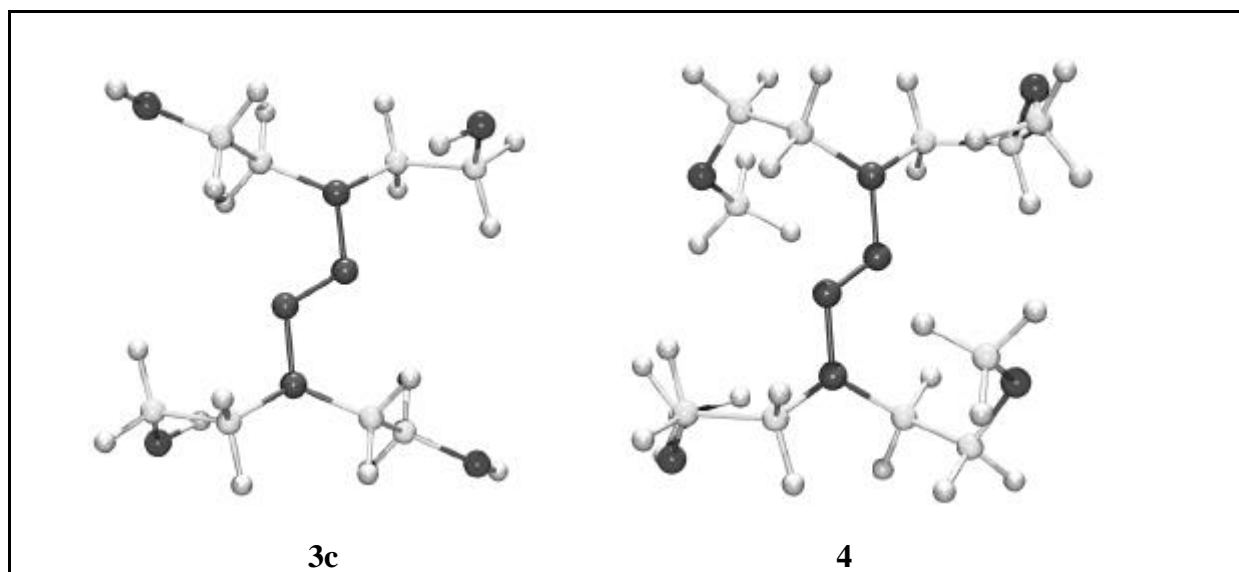


Abb.5.9: Berechnete Strukturen der Konformationen **3a** – **3c** und **4** (B3LYP-Ergebnisse).

Tab. 5.7: Absolute Energie  $E$  [a.u.], ausgewählte Strukturparameter – Bindungslängen [pm] und Winkel [°] – von **3a** – **3c** sowie **4** (nach B3LYP/6-31+G\*\*).

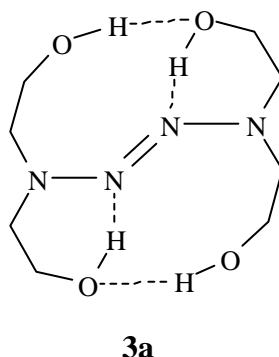
|                      | <b>3a</b>   | <b>3b</b>   | <b>3c</b>   | <b>4</b>    |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $E$                  | -836.737928 | -836.733899 | -836.736499 | -993.935262 |
| N N                  | 136.8       | 136.2       | 137.9       | 137.0       |
| N=N                  | 126.0       | 126.3       | 125.5       | 125.5       |
| N C                  | 146.3       | 146.2       | 146.8       | 145.7       |
| N C <sup>a</sup>     | 146.7       | 146.4       | 147.1       | 146.1       |
| O H                  | 97.0        | 96.6        | 96.5        |             |
| O H <sup>a</sup>     | 97.4        | 97.2        | 96.8        |             |
| N···H                | 194.3       | 208.7       |             |             |
| N=N N                | 115.6       | 115.3       | 114.5       | 115.5       |
| N N C                | 119.9       | 114.4       | 110.8       | 112.7       |
| N N C <sup>a</sup>   | 112.4       | 122.1       | 119.0       | 123.0       |
| C N C                | 121.0       | 118.3       | 118.3       | 120.7       |
| N=N···H              | 142.3       | 114.8       |             |             |
| O H···N              | 141.4       | 142.6       |             |             |
| N=N N C              | 15.8        | 156.0       | 161.2       | 174.6       |
| N=N N C <sup>a</sup> | 167.2       | 2.0         | 18.8        | 16.0        |
| N N=N···H            | -9.0        | -44.9       |             |             |
| N=N···H O            | 158.3       | 57.6        |             | 162.2       |

<sup>a</sup>: Parameter für **3a** und **3b** der Wasserstoffbrückenausbildenden Hydroxyethyleinheit



Die Ergebnisse der B3LYP-Rechnungen für **3a** – **3c** und **4** zeigen stärkere Differenzen in den Strukturparametern als die analogen Verbindungen **1b** – **1c** und **2**. Die N-N-Abstände verkürzen sich bei **3a** um 1.1 pm und bei **3b** um 1.8 pm gegenüber **3c**, während der N=N-Abstand bei **3a** um 0.5 pm und bei **3b** um 0.8 pm leicht gegenüber **3c** vergrößert wird. Auch gegenüber **4** zeigen **3a** und **3b** verkürzte N-N- und verlängerte N=N-Bindungen, wobei der Effekt der N-N-Bindungsverkürzung allerdings nur klein ist.

Sowohl **3a** als auch **3b** zeigen ausgeprägt kurze N $\cdots$ H-Abstände. Im Gegensatz zu den analogen Konformeren **1b** und **1c** zeigt jedoch die Konformation **3a**, die durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke einen formalen Sechsring bildet, den kürzesten N $\cdots$ H-Abstand (194.3 pm). **3b**, das einen formalen Siebenring ausbildet, zeigt einen etwas längeren N $\cdots$ H-Abstand (208.7 pm). Damit sind diese Abstände nahezu genau umgekehrt zu den Ergebnissen für **1b** und **1c**. Erklärt werden kann dieser Effekt durch das Auftreten einer zusätzlichen O-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücke. Wie aus der Abbildung 5.9 ersichtlich, ist auf die Hydroxygruppe der N $\cdots$ H-ausbildenden Hydroxyethyleinheit die Hydroxygruppe der am anderen Ende der N<sub>4</sub>-Kette liegende Tetrazenseitenkette gerichtet, was in der folgenden Strukturformel verdeutlicht ist.



Der entsprechende O-H $\cdots$ O-Abstand beträgt 248.8 pm, der O-H $\cdots$ O-Winkel 149.6 °, was für eine schwache Wasserstoffbrücke spricht. Die zusätzliche O-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücke erhöht die Elektrophilie des Protons, das die O-H $\cdots$ N-Brücke bildet, was sich in einer Abstandsverkürzung für diese Wasserstoffbrücke in **3a** äußert. Eine vergleichbare zusätzliche O-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücke wird für das Konformer **3b** nicht gefunden, da die Hydroxyfunktionen der nicht an der O-H $\cdots$ N-Brücke beteiligten Tetrazenseitenketten von diesen Hydroxyfunktionen abgewandt sind.

Betrachtet man die absoluten Energien, so ergibt sich, daß die Konformation **3a**, welche durch die O-H··N-Brücke einen formalen Sechsring bildet, die energieärmste Konformation darstellt. Konformation **3b**, die durch die Wasserstoffbrücke einen formalen Siebenring bildet, ist um 10.6 kJ mol<sup>-1</sup> energiereicher. Dies entspricht exakt der bei den analogen Konformeren **1b** und **1c** gefundenen Differenz (10.5 kJ mol<sup>-1</sup>). Im Gegensatz zum offenen Konformer **1d** stellt das offene Konformer **3c** allerdings nicht die energiereichste Konformation dar. Es liegt energetisch nur um 3.8 kJ mol<sup>-1</sup> höher als **3a**, aber 6.8 kJ mol<sup>-1</sup> niedriger als **3b**. Eine mögliche Erklärung für diesen Umstand ist, daß die an den terminalen Stickstoffatomen N<sup>1</sup> und N<sup>4</sup> gebundenen Hydroxyethyleinheiten bei **3a** und **3b** aufeinander gerichtet sind, was sich in energieerhöhenden, repulsiven Wechselwirkungen äußert. Bei der offenen Konformation **3c** sind solche repulsive Wechselwirkungen auszuschließen (s. Abb. 5.9). Die Methoxy-substituierte Verbindung **4** zeigt im Gegensatz zu den analogen Konformationen von **1** und **2** eine strukturelle Ähnlichkeit sowohl zu **3b** als auch zu **3c**.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß die Ausbildung von intramolekularen O-H··N-Wasserstoffbrücken im 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (**3**) gegenüber der im 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**1**) durch vermutlich sterische Effekte, die den Energiegewinn durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Teil kompensieren, energetisch benachteiligt ist.

Die Ergebnisse der semiempirischen PM3-Methode unterstützen die der B3LYP-Methode. Es werden für die Konformationen **3a** und **3c** zwar keine ausgeprägten kurzen N··H-Abstände gefunden (253.8 pm bei **3a**; 277.7 pm bei **3b**), die weiteren Strukturparameter entsprechen aber weitestgehend denen der B3LYP-Rechnung. Zusätzlich weist die PM3-Methode ebenso wie die B3LYP-Methode die Konformation **3a** als energieärmste aus ( $\Delta H_f = -499.1$  kJ mol<sup>-1</sup>), gefolgt von der offenen Konformation **3c** ( $\Delta H_f = -483.4$  kJ mol<sup>-1</sup>) und **3b** ( $\Delta H_f = -469.2$  kJ mol<sup>-1</sup>). Sterische Effekte, wie sie für **3a** und **3b** vermutet werden, sollten sich ebenfalls auf die elektronische Struktur dieser Konformationen auswirken.

In der folgenden Tabelle 5.8 sind die mit der PM3-Methode berechneten Orbitalenergien für die Konformationen **3a** – **3c** und das Methoxy-substituierte 2-Tetrazen **4** aufgeführt.

Tab. 5.8: Orbitalenergien [eV] von **3a** – **3c** und **4** nach PM3.

|                        | <b>3a</b> | <b>3b</b> | <b>3c</b> | <b>4</b> |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| $\pi_3$                | -9.27     | -9.34     | -9.23     | -8.92    |
| $\pi_2$                | -10.18    | -10.32    | -9.95     | -9.49    |
| $n_N^+$                | -10.97    | -10.86    | -10.80    | -10.41   |
| $n_O^-$                | -11.33    | -11.28    | -11.07    | -10.62   |
| $n_O^+$                | -11.37    | -11.47    | -11.08    | -10.71   |
| $n_O^-$                | -11.61    | -11.51    | -11.25    | -10.90   |
| $n_O^+$                | -11.73    | -11.61    | -11.39    | -11.17   |
| $\pi_1$                | -13.55    | -14.19    | -13.67    | -12.89   |
| $\Delta (\pi_3/\pi_2)$ | 0.91      | 0.98      | 0.72      | 0.57     |

Gemäß dem Ergebnis der PM3-Rechnung werden bei **3a** und **3b** die obersten besetzten  $\pi$ -Orbitale der Tetrazeneinheit nur geringfügig gegenüber der offenen Konformation **3c** stabilisiert. Bei den  $n_O$ -Orbitalen wird für **3a** und **3b** nicht die erwartete Destabilisierung durch die Wasserstoffbrücken gegenüber **3c** erhalten. Lediglich der  $\pi_3$ - $\pi_2$ -Abstand wird bei **3a** und **3b** gegenüber der offenen Konformation **3c** um ca. 0.2 eV vergrößert, was eine Stabilisierung des Tetrazens bedeuten würde (s.o.). Insgesamt zeigt sich jedoch, daß die berechneten Orbitalenergien insgesamt für alle drei Konformationen recht ähnlich sind, ein systematischer Effekt ist nicht feststellbar. Verglichen mit der Verbindung **4** zeigt die offene Struktur **3c** die größte elektronische Ähnlichkeit (analog **1d** und **2**).

In der folgenden Tabelle 5.9 sind die berechneten Orbitalenergien der Konformationen **3a** – **3c** und dem Methoxy-substituierten Derivat **4** nach B3LYP aufgeführt.

Tab. 5.9: Orbitalenergien [eV] von **3a** – **3c** und **4** nach B3LYP/6-31+G\*\*.

|                        | <b>3a</b> | <b>3b</b> | <b>3c</b> | <b>4</b> |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| $\pi_3$                | -5.85     | -5.37     | -5.88     | -5.03    |
| $n_O^+$                | -7.56     | -7.15     | -7.23     | -6.66    |
| $n_O^-$                | -7.69     | -7.47     | -7.65     | -6.85    |
| $n_O^+$                | -7.85     | -7.52     | -7.68     | -7.03    |
| $n_O^-$                | -7.87     | -7.70     | -7.86     | -7.13    |
| $n_N^+$                | -8.05     | -7.80     | -7.90     | -7.37    |
| $\pi_2$                | -8.64     | -7.94     | -8.14     | -8.18    |
| $n_N^-$                | -10.52    | -10.15    | -10.01    | -9.94    |
| $\pi_1$                | -11.23    | -10.96    | -10.79    | -10.89   |
| $\Delta (\pi_3/\pi_2)$ | 2.79      | 2.57      | 2.26      | 3.16     |

Die B3LYP-Methode ergibt, daß die Wasserstoffbrücken in **3** unterschiedliche Auswirkungen, insbesondere auf die  $\pi$ - und  $n_N$ -Orbitale der Tetrazeneinheit, ausüben. Bei **3a** werden diese gegenüber **3c** stabilisiert, bei **3b** werden diese Orbitale dagegen destabilisiert, insbesondere das  $\pi_1$ -Orbital wird um ca. 0.5 eV erhöht. Die einheitliche Absenkung der Orbitalenergien kann mit den bereits diskutierten sterischen Wechselwirkungen erklärt werden. Bei **3a** werden diese offenbar durch die O-H $\cdots$ N und O-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken ausgeglichen. Bei den Konformationen **3a** und **3b** wirken sich die OH $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken deutlich auf den  $\pi_3$ - $\pi_2$ -Abstand aus, der bei Ihnen gegenüber der offenen Konformation **3c** um ca. 0.3 – 0.5 eV vergrößert wird, was einer Stabilisierung der Tetrazeneinheit im Grundzustand entspricht (s.o.). Die  $n_O$ -Orbitale liegen bei allen drei Konformationen von **3** in einem ähnlichen Bereich, ein systematischer Effekt ist nicht feststellbar. Das 1,1,4,4-Tetrakis(methoxyethyl)-2-tetrazen (**4**) zeigt einen noch größeren  $\pi_2$ - $\pi_1$ -Abstand als **3a** und **3b**, so daß es im Grundzustand gegenüber **3** stabilisiert sein sollte. Elektronisch ähnelt **4** in der offenen Konformation **3c**, aber auch zu **3c** ist eine Ähnlichkeit feststellbar, was im Einklang mit den nach B3LYP berechneten geometrischen Strukturen ist (s.o.).

#### 5.4 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**5**) 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**6**)

Das 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**5**) wurde zunächst analog zu den anderen Hydroxyalkyl-2-tetrazenen mittels einer Kraftfeldmethode (MMX-Kraftfeld) auf bevorzugte Konformationen mit intramolekularen O-H...N-Wasserstoffbrücken untersucht. Wie auch bei den Hydroxyalkyl-2-tetrazenen **1** und **3** werden drei bevorzugte Konformationen **5a** – **5c** gefunden, die wieder zwei Strukturen mit intramolekularer Assoziation zu den Azostickstoffatomen (**5a** und **5b**) zeigen, und eine offene Konformation **5c** ohne Assoziation.

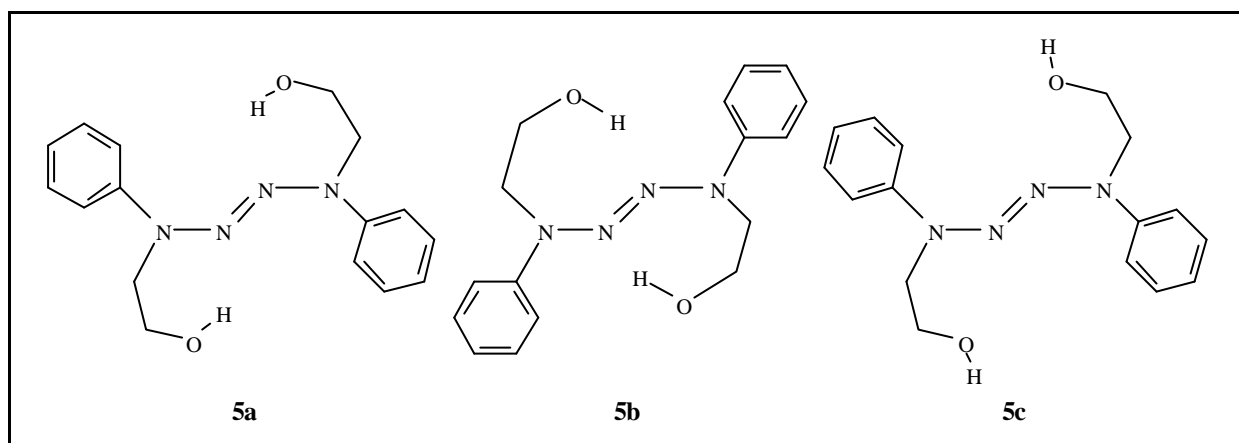
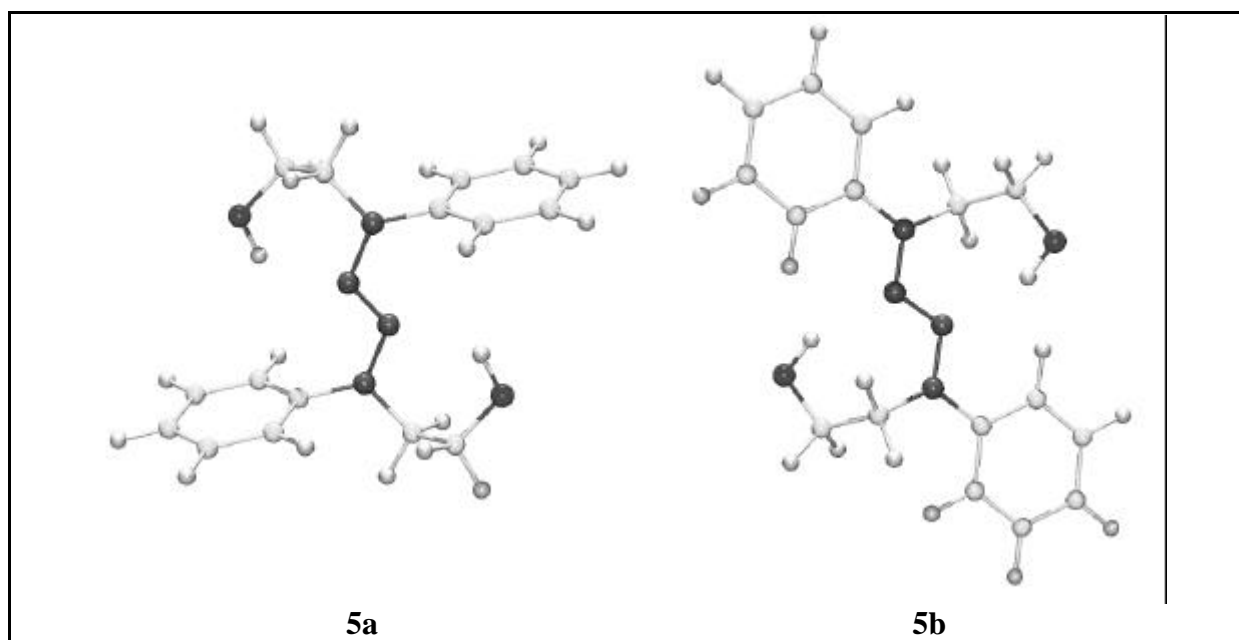


Abb. 5.10: Aus Kraftfeldrechnungen ermittelte Konformationen **5a** – **5c** für 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen.

Die berechneten Strukturen nach B3LYP sind in der folgenden Abbildung 5.11 aufgeführt.



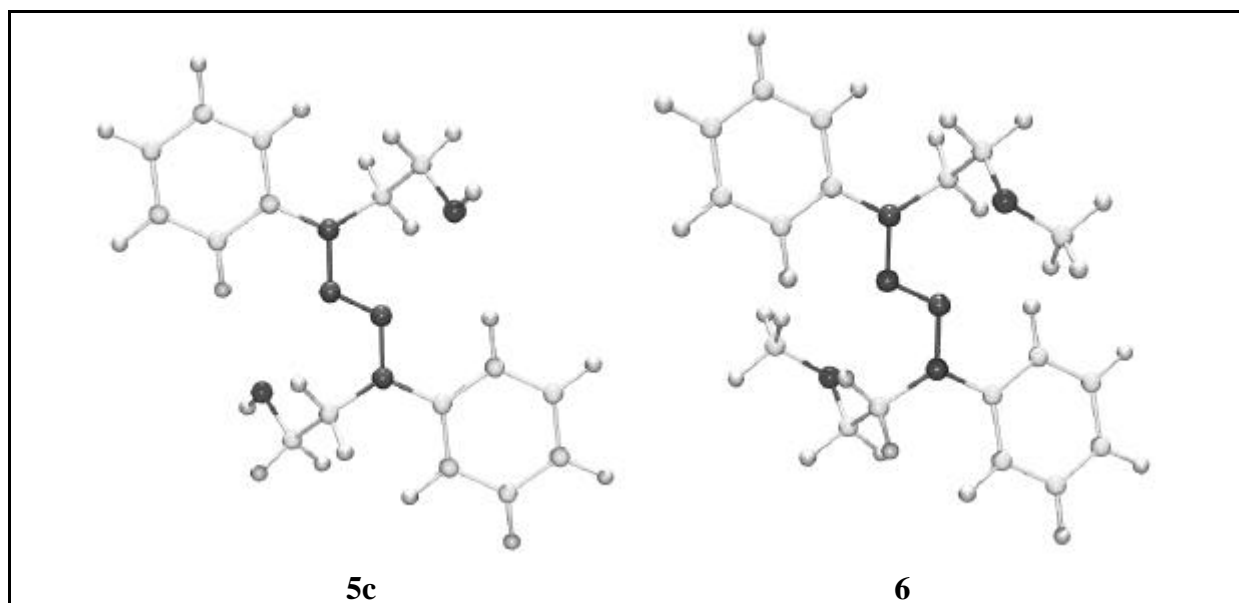


Abb. 5.11: Berechnete Strukturen der Konformationen **5a** – **5c** und **6** (B3LYP-Ergebnisse).

Tabelle 5.10 zeigt ausgewählte Strukturparameter und absolute Energien für **5a** – **5c** und **6**.

Tab. 5.10: Absolute Energie  $E$  [a.u.], ausgewählte Strukturparameter – Bindungslängen [pm] und Winkel [°] – von **5a** – **5c** sowie **6** (nach B3LYP/6-31+G\*\*).

|                       | <b>5a</b>   | <b>5b</b>   | <b>5c</b>   | <b>6</b>     |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| $E$                   | -991.156902 | -991.167500 | -991.162300 | -1069.770648 |
| N N                   | 137.2       | 136.2       | 136.8       | 136.7        |
| N=N                   | 125.8       | 126.3       | 125.2       | 125.5        |
| N C                   | 146.5       | 147.0       | 146.4       | 146.3        |
| N C <sub>Ph</sub>     | 143.4       | 141.5       | 141.0       | 140.8        |
| O H                   | 97.1        | 96.9        | 96.5        |              |
| N...H                 | 216.8       | 220.9       |             |              |
| N=N N                 | 115.2       | 114.4       | 114.5       | 115.1        |
| N N C                 | 113.7       | 121.2       | 122.0       | 122.3        |
| N N C <sub>Ph</sub>   | 122.4       | 116.0       | 114.9       | 115.4        |
| C N C                 | 121.6       | 122.3       | 121.9       | 122.2        |
| N=N...H               | 134.9       | 109.7       |             |              |
| O H...N               | 135.2       | 141.7       |             |              |
| N=N N C               | 169.4       | 17.1        | 1.3         | 0.0          |
| N=N N C <sub>Ph</sub> | 6.3         | -170.6      | 169.3       | 177.1        |
| N N=N...H             | -43.5       | 36.6        |             |              |
| N=N...H O             | -136.2      | -71.6       |             |              |

Die mit der semiempirischen PM3-Methode ermittelten Strukturen entsprechen im Wesentlichen denen der B3LYP-Methode. Allerdings findet die PM3-Methode wie auch bei den Strukturen des 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (**3**) keine ausgeprägt kurzen N··H-Abstände (246.3 pm bei **5a**; 274.4 pm bei **5b**). Beide MO-Methoden berechnen jedoch übereinstimmend, daß die Konformation **5a** sich durch die Stellung der Phenylsubstituenten deutlich von **5b**, **5c** und **6** unterscheidet. Bei diesen Strukturen liegen die Phenylgruppen nahezu koplanar zu der N<sub>4</sub>-Kette, wodurch die  $\pi$ -Orbitale der Tetrazeneinheit mit denen der Phenylgruppen konjugiert sind. Bei **5a** sind die Phenylgruppen nahezu senkrecht zu der N<sub>4</sub>-Ebene ausgerichtet, was eine Konjugation unmöglich macht. Dies äußert sich auch im N-C<sub>Ph</sub>-Abstand, der bei **5a** um ca. 2 – 2.5 pm (nach B3LYP) länger ist als bei **5b**, **5c** und **6**.

Dieser Umstand spiegelt sich auch in den PM3-Bildungsenthalpien und den absoluten Energien nach B3LYP wider. Nach PM3 stellt die offene Konformation **5c** die energieärmste Struktur dar ( $\Delta H_f = -169.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), die Konformation **5b** ( $\Delta H_f = -153.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ist um ca.  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil. **5a** ( $\Delta H_f = -143.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), dessen Phenylgruppen nicht mit der N<sub>4</sub>-Kette konjugiert sind, ist um weitere ca.  $9 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil als **5b**. Offensichtlich sind sterische Wechselwirkungen zwischen den Hydroxyethyl- und den Phenylgruppen für diese Destabilisierung verantwortlich, bei **5a** zusätzlich die Aufhebung der Konjugation. Die großen N··H-Abstände sprechen gegen ausgeprägte Wasserstoffbrücken, die die Destabilisierungen energetisch kompensieren könnten.

B3LYP findet für **5a** und **5b** kurze N··H-Abstände, die für Wasserstoffbrücken sprechen. Dies ergibt sich dann auch aus den absoluten Energien, wonach **5b** die stabilste Konformation darstellt. Die offene Struktur **5c** ist um ca.  $13.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil als **5b**. **5a** bildet allerdings die bei weitem energetisch schlechteste Konformation. Sie ist um ca.  $13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil als **5c** und  $27.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil als **5b**. B3LYP berücksichtigt die Aufhebung der Konjugation in **5a** offensichtlich wesentlich stärker als die semiempirische PM3-Methode, dessen Parametrisierung für die Tetrazeneinheit wohl zu ungenau ist.

Die elektronische Struktur der berechneten Konformationen von **5** und **6** nach PM3 wird in der folgenden Tabelle 5.11 dargestellt.

Tab. 5.11: Orbitalenergien [eV] von **5a** – **5c** und **6** nach PM3.

|                        | <b>5a</b> | <b>5b</b> | <b>5c</b> | <b>6</b> |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| $\pi_3$                | -8.83     | -8.54     | -8.26     | -8.28    |
| $\pi_2$                | -9.46     | -9.29     | -8.82     | -8.92    |
| $\pi_{3\text{ Ph}}$    | -10.00    | -9.97     | -9.70     | -9.78    |
| $n_{\text{N}}^+$       | -10.50    | -10.50    | -9.86     | -10.02   |
| $\pi_{2\text{ Ph}}$    | -10.20    | -10.57    | -10.23    | -10.30   |
| $n_{\text{O}}^+$       | -11.19    | -11.36    | -10.97    | -10.70   |
| $n_{\text{O}}^-$       | -10.93    | -11.25    | -11.12    | -10.90   |
| $\pi_{1\text{ Ph}}$    | -13.54    | -13.43    | -13.20    | -13.23   |
| $n_{\text{N}}^-$       | -13.96    | -13.94    | -13.54    | -13.68   |
| $\pi_1$                | -14.70    | -15.29    | -14.06    | -14.38   |
| $\Delta (\pi_3/\pi_2)$ | 0.63      | 0.75      | 0.56      | 0.64     |

Die Daten der Orbitalenergien zeigen, daß insbesondere die  $\pi$ -Orbitale der Tetrazeneinheit von **5a** und **5b** gegenüber denen von **5c** um ca. 0.3 – 0.6 eV stabilisiert werden, der Abstand  $\pi_2$ – $\pi_3$  wird dagegen nur geringfügig erhöht. Die  $\pi$ -Orbitale der Phenylgruppen  $\pi_{\text{Ph}}$  sind bei **5b** gegen **5c** um ca. 0.2 eV stabilisiert, ebenso bei **5a** mit Ausnahme des  $\pi_{2\text{ Ph}}$ -Orbitals, das nahezu die gleiche Energie wie bei **5c** aufweist. Die  $n_{\text{O}}$ -Orbitale von **5a** und **5b** zeigen gegenüber **5c** eine leichte Stabilisierung um ca 0.3 eV. Das Methoxy-substituierte Derivat **6** zeigt wieder eine gute elektronische Übereinstimmung mit der offenen Struktur **5c**, wie auch bei den bisherigen untersuchten Hydroxy- und Methoxyalkyl-2-tetrazenen.

Insgesamt zeigt die PM3-Rechnung wenig systematische Effekte in der elektronischen Struktur für die betrachteten Konformationen von **5**. Dies konnte allerdings für die Tetrazeneinheit auch erwartet werden, da die Strukturberechnung nach PM3 keine ausgeprägten Wasserstoffbrücken anzeigt. Die Aufhebung der koplanaren Anordnung und damit der Konjugation der Phenylgruppen zu der Tetrazeneinheit in **5a** macht sich ebenfalls in der elektronischen Struktur der Phenyl- $\pi$ -Orbitale nach PM3 nur wenig bemerkbar, was wieder den Schluß zuläßt, daß die Parametrisierung von PM3 für die Tetrazene unzureichend ist.

In der folgenden Tabelle 5.12 sind die berechneten Orbitalenergien der Konformationen **5a** – **5c** und dem Methoxy-substituierten Derivat **6** nach B3LYP aufgeführt.



Tab. 5.12: Orbitalenergien [eV] von **5a** – **5c** und **6** nach B3LYP/6-31+G\*\*.

|                        | <b>5a</b> | <b>5b</b> | <b>5c</b> | <b>6</b> |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| $\pi_3$                | -5.41     | -5.44     | -4.93     | -5.08    |
| $\pi_2$                | -8.21     | -6.59     | -6.15     | -6.35    |
| $\pi_3$ Ph             | -7.28     | -7.17     | -6.76     | -7.00    |
| $n_O^+$                | -7.16     | -7.63     | -7.86     | -7.46    |
| $n_O^-$                | -7.26     | -7.71     | -7.90     | -7.22    |
| $n_N^+$                | -7.41     | -7.98     | -6.96     | -7.09    |
| $\pi_2$ Ph             | -7.32     | -8.02     | -7.45     | -7.80    |
| $\pi_1$ Ph             | -10.39    | -9.67     | -9.88     | -10.17   |
| $n_N^-$                | -11.74    | -12.30    | -12.44    | -12.80   |
| $\pi_1$                | -12.94    | -12.85    | -13.12    | -13.59   |
| $\Delta (\pi_3/\pi_2)$ | 2.80      | 1.15      | 1.22      | 1.27     |

Die nach B3LYP berechneten elektronischen Strukturen unterscheiden sich deutlich von denen mit PM3 berechneten, ebenfalls ist ein extremer Unterschied zu den rein aliphatisch substituierten 2-Tetrazenen **1** – **4** (s.o) sowie **7** und **8** (s.u) festzustellen, der insbesondere das  $\pi_2$ -Orbital betrifft. Dieses wird, offensichtlich durch antibindende Konjugation mit den Phenyl- $\pi$ -Orbitalen, stark destabilisiert. Die Größenordnung dieser Destabilisierung beläuft sich, verglichen mit den anderen in dieser Arbeit untersuchten 2-Tetrazenen, auf ca. 2 eV. Der für die Stabilität wichtige  $\pi_3$ - $\pi_2$ -Abstand ist bei den Verbindungen **5b**, **5c** und **6** ca. 1.0 – 1.5 eV geringer als bei den anderen untersuchten 2-Tetrazenen. Dies erklärt auch die geringere thermische Stabilität von Aryl-substituierten 2-Tetrazenen gegenüber der von rein aliphatischen 2-Tetrazenen.

Die Konformation **5a** stellt nicht nur in der geometrischen, sondern auch in der elektronischen Struktur eine Besonderheit dar. Die Orbitalsequenz von **5a** ist grundverschieden von derjenigen der Konformationen **5b**, **5c** sowie **6** und ist eher mit der von aliphatisch substituierten 2-Tetrazenen vergleichbar, was offensichtlich eine Folge der aufgehobenen Konjugation der Tetrazen- $\pi$ - mit den Phenyl- $\pi$ -Orbitalen ist. Der  $\pi_3$ - $\pi_2$ -Abstand liegt ebenfalls im gleichen Bereich, wie der der untersuchten aliphatischen 2-Tetrazene.

Die Konformation **5a** sollte demnach im Grundzustand thermisch deutlich stabiler sein als **5b**, **5c** sowie **6**. Allerdings ist **5a**, wie aus den absoluten Energien hervorgeht (s.o.), energetisch gegenüber den Strukturen **5b** und **5c** stark benachteiligt.

Die Wasserstoffbrücken in den B3LYP-Strukturen von **5a** und **5b** machen sich durch deutliche Stabilisierungen der  $\pi_3$ - und  $\pi_2$ -Tetrazenorbitale bemerkbar. Die  $\pi_3$ -Orbitale werden bei **5a** und **5b** gegenüber **5c** um ca. 0.5 eV stabilisiert, die  $\pi_2$ -Orbitale werden um ca. 0.2 eV bei **5b** und ca. 0.6 eV bei **5a** destabilisiert, wie es für den Einfluß von Wasserstoffbrücken zu erwarten ist. Das Methoxyalkyl-2-tetrazen **6** zeigt auch in der elektronischen Struktur eine große Ähnlichkeit mit der offenen Konformation **5c**.

### 5.5 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dibenzyl-2-tetrazen (**7**) 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dibenzyl-2-tetrazen (**8**)

Die Konformationsanalyse des 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dibenzyl-2-tetrazen (**7**) mittels Kraftfeldrechnung (MMX-Kraftfeld) ergibt die bereits in den anderen Hydroxyalkyl-2-tetrazenen ermittelten drei bevorzugten Konformationen **7a** – **7c**, wovon **7c** eine offene Konformation ohne Wasserstoffbrücken darstellt und **7a** und **7b** intramolekular zu den Azo-stickstoffatomen verbrückte Konformationen darstellen.

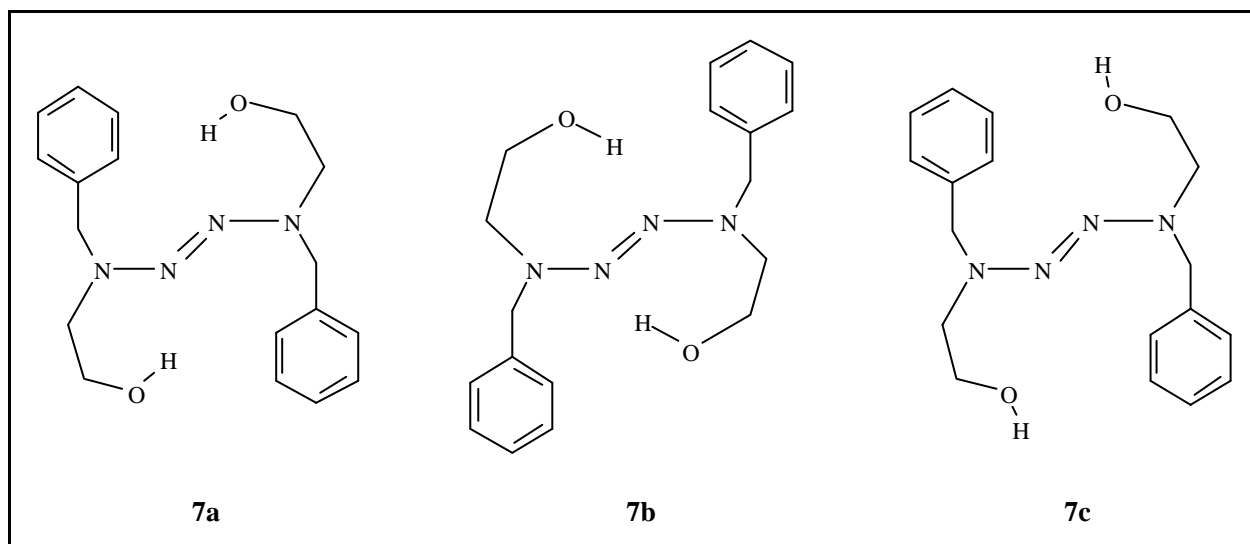


Abb. 5.12: Aus Kraftfeldrechnungen ermittelte Konformationen **7a** – **7c** für 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dibenzyl-2-tetrazen.

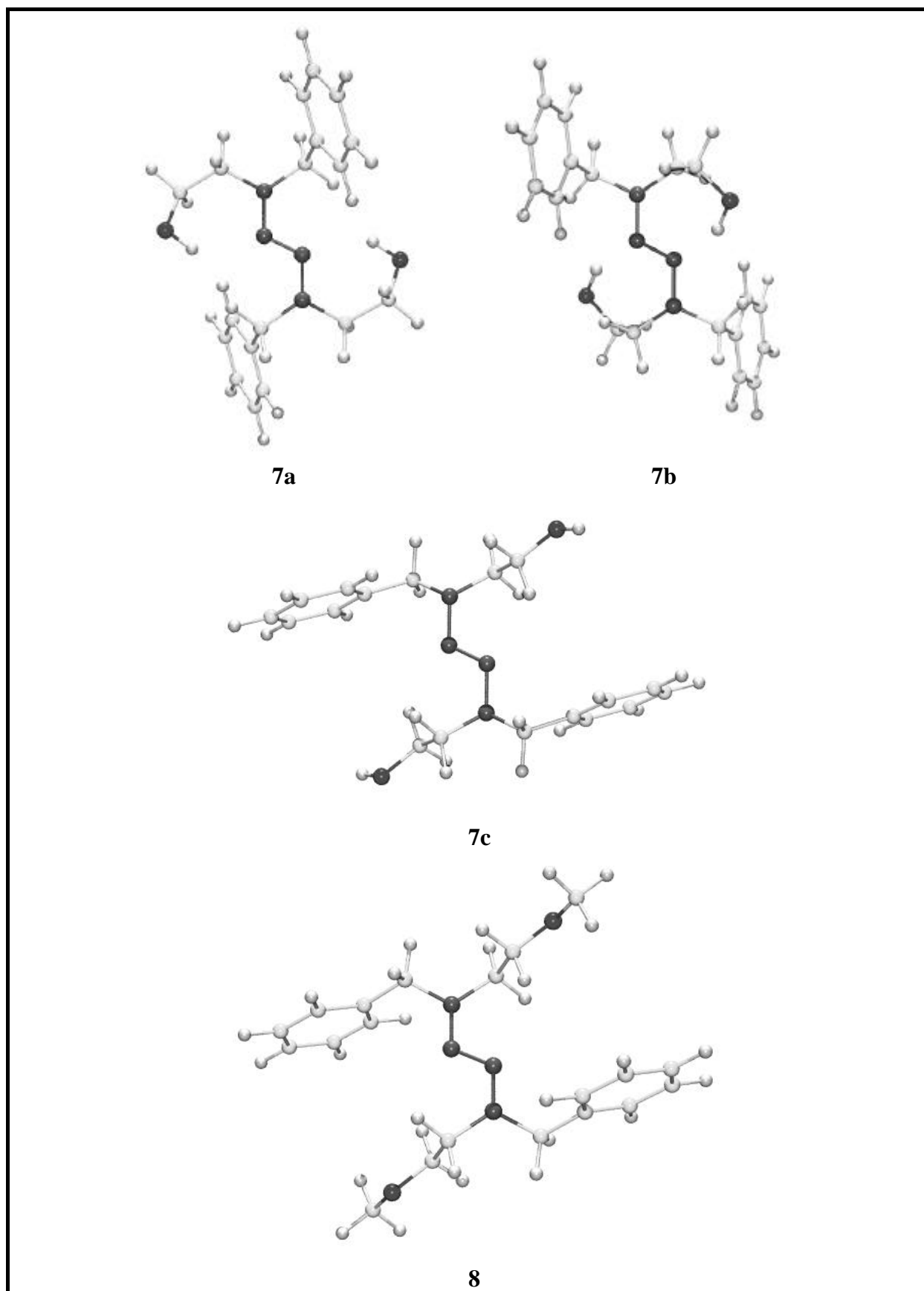


Abb.5.13: Berechnete Strukturen der Konformationen **7a** – **7c** und **8** (B3LYP-Ergebnisse).

Tab. 5.13: Absolute Energie  $E$  [a.u.], ausgewählte Strukturparameter – Bindungslängen [pm] und Winkel [°] – von **7a** – **7c** sowie **8** (nach B3LYP/6-31+G\*\*).

|                       | <b>7a</b>    | <b>7b</b>    | <b>7c</b>    | <b>8</b>     |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $E$                   | -1069.794301 | -1069.794640 | -1069.790015 | -1148.401715 |
| N N                   | 137.6        | 136.3        | 138.0        | 137.6        |
| N=N                   | 125.7        | 126.4        | 125.4        | 125.5        |
| N C                   | 146.8        | 146.4        | 146.9        | 146.4        |
| N C <sub>Bz</sub>     | 147.7        | 146.3        | 146.9        | 146.4        |
| O H                   | 96.9         | 97.2         | 96.4         |              |
| N...H                 | 217.4        | 201.2        |              |              |
| N=N N                 | 116.2        | 115.6        | 114.2        | 114.5        |
| N N C                 | 112.8        | 123.2        | 118.7        | 120.5        |
| N N C <sub>Bz</sub>   | 121.4        | 114.1        | 110.5        | 111.5        |
| C N C                 | 116.0        | 120.2        | 116.8        | 118.6        |
| N=N...H               | 142.7        | 121.1        |              |              |
| O H...N               | 133.9        | 149.1        |              |              |
| N=N N C               | 162.0        | -1.2         | 20.2         | 15.0         |
| N=N N C <sub>Bz</sub> | 17.6         | 161.0        | 159.0        | 160.9        |
| N N=N...H             | -1.1         | 30.3         |              |              |
| N=N...H O             | 179.1        | -23.8        |              |              |

Die mit der semiempirischen PM3-Methode berechneten Strukturen entsprechen strukturell weitestgehend denen der B3LYP-Methode. Aber auch in diesem Fall findet die PM3-Methode keine ausgeprägt kurzen O-H...N-Abstände (262.2 pm für **7a**, 262.5 pm für **7b**), während die B3LYP-Methode sehr kurze O-H...N-Abstände berechnet (217.4 pm für **7a**, 201.2 pm für **7b**). Beide Methoden berechnen übereinstimmend, daß die Phenylgruppen der Benzyleinheit bei **7** und **8** nahezu senkrecht zu der Ebene der N<sub>4</sub>-Kette stehen. Bei **7a** und **7b** sind die Phenylgruppen gegen **7c** und **8** ebenfalls um ca. 90 ° gedreht. Der Grund dafür ist vermutlich die Vermeidung von repulsiven Wechselwirkungen der „einwärts“ gerichteten Hydroxyethyleinheiten mit dem  $\pi$ -System der Benzylgruppen. Bei **7c** und **8** sind die Hydroxy- bzw. Methoxyethylsubstituenten von den Benzylgruppen weggerichtet, so daß dort keine solche Wechselwirkungen stattfinden können. Wie auch bei den anderen bisher untersuchten Systemen, weist die offene Konformation **7c** die größte strukturelle Ähnlichkeit mit der Methoxy-substituierten Verbindung **8** auf.

Betrachtet man die absoluten Energien der B3LYP-Rechnungen, stellt die offene Konformation **7c** die energetisch schlechteste dar, sie ist ca. 12 - 13 kJ mol<sup>-1</sup> energiereicher als die wasserstoffbrückenbildenden Konformationen **7a** und **7b**, die sich energetisch nur geringfügig (ca. 1 kJ mol<sup>-1</sup>) unterscheiden. Die beobachteten Energiedifferenzen untereinander sind damit deutlich kleiner als bei der „Stammverbindung“ **1**, was sich mit den bei größeren Substituenten auftretenden sterischen, repulsiven Wechselwirkungen erklären läßt, die den Energiegewinn aus den Wasserstoffbrücken zunehmend kompensieren.

Diese Kompensation der intramolekularen Wasserstoffbrücken durch sterische Effekte sollte sich auch in der elektronischen Struktur bemerkbar machen; die folgende Tabelle 5.14 enthält die nach PM3 ermittelten Orbitalenergien für die Konformationen **7a** – **7c** und **8**.

Tab. 5.14: Orbitalenergien [eV] von **7a** – **7c** und **8** nach PM3.

|                        | <b>7a</b> | <b>7b</b> | <b>7c</b> | <b>8</b> |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| $\pi_3$                | -9.02     | -8.87     | -8.80     | -8.83    |
| $\pi_2$                | -9.70     | -9.78     | -9.46     | -9.47    |
| $\pi_{3\text{ Ph}}$    | -9.90     | -9.84     | -9.73     | -9.55    |
| $\pi_{2\text{ Ph}}$    | -9.96     | -9.92     | -9.77     | -9.68    |
| $n_N^+$                | -10.00    | -10.04    | -10.66    | -10.80   |
| $n_N^-$                | -10.81    | -10.68    | -12.76    | -12.93   |
| $n_O^-$                | -11.22    | -11.20    | -11.09    | -10.68   |
| $n_O^+$                | -11.29    | -11.26    | -11.10    | -10.64   |
| $\pi_{1\text{ Ph}}$    | -13.14    | -13.35    | -13.14    | -13.24   |
| $\pi_1$                | -15.86    | -15.02    | -16.35    | -14.35   |
| $\Delta (\pi_3/\pi_2)$ | 0.68      | 0.91      | 0.66      | 0.64     |

Es ist gut zu erkennen, daß die elektronischen Strukturen der berechneten Konformationen nach PM3 recht ähnlich sind, systematische Effekte sind hierbei nicht beobachtbar. Die durchschnittliche Differenz in den oberen Orbitalen beträgt ca. 0.2 – 0.3 eV. Der  $\pi_2$ - $\pi_3$ -Abstand liegt bei allen Strukturen auf nahezu identischem Niveau, lediglich der von **7b** ist gegenüber dem der anderen Konformationen um ca. 0.25 eV erhöht. Die offene Struktur **7c** zeigt wieder eine sehr große Ähnlichkeit auch in der elektronischen Struktur mit der Methoxy-substituierten Verbindung **8**.

Diese PM3-Ergebnisse der elektronischen Struktur sind gut nachvollziehbar, da nach dieser Methode keine intramolekularen Wasserstoffbrücken für die Strukturen **7a** – **7c** gefunden werden, die die Orbitalenergien der Tetrazeneinheit, wie z.B. bei der Verbindung **1**, beeinflussen können.

Die B3LYP-Methode findet für **7a** und **7b** im Gegensatz zu PM3 ausgeprägte intramolekulare Wasserstoffbrücken (s.o.). Die folgende Tabelle 5.15 zeigt die nach B3LYP berechneten Orbitalenergien der Strukturen **7a** – **7c** und **8**.

Tab. 5.15: Orbitalenergien [eV] von **7a** – **7c** und **8** nach B3LYP/6-31+G\*\*.

|                        | <b>7a</b> | <b>7b</b> | <b>7c</b> | <b>8</b> |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| $\pi_3$                | -5.70     | -5.42     | -5.58     | -5.35    |
| $\pi_3$ Ph             | -6.85     | -7.22     | -6.56     | -6.56    |
| $\pi_2$ Ph             | -7.10     | -7.25     | -6.98     | -6.94    |
| $n_{O^+}$              | -7.53     | -7.04     | -7.65     | -7.19    |
| $n_{O^-}$              | -7.58     | -7.11     | -7.59     | -7.12    |
| $n_{N^+}$              | -7.65     | -7.65     | -7.10     | -7.02    |
| $\pi_2$                | -8.08     | -7.91     | -7.82     | -7.65    |
| $\pi_1$ Ph             | -10.07    | -10.17    | -9.87     | -9.85    |
| $n_{N^-}$              | -10.62    | -10.27    | -10.62    | -10.40   |
| $\pi_1$                | -13.17    | -12.44    | -13.03    | -13.00   |
| $\Delta (\pi_3/\pi_2)$ | 2.38      | 2.49      | 2.24      | 2.30     |

Aus den B3LYP-Orbitalenergien geht hervor, daß die Wasserstoffbrücken in **7a** und **7b** nur noch geringe systematische Effekte auf ihre elektronischen Strukturen ausüben. Lediglich die  $n_{O^-}$ -Orbitale von **7b** werden gegenüber denen der anderen Strukturen um ca. 0.5 eV destabilisiert, jedoch ohne daß im Gegenzug die  $\pi$ -Orbitale der Tetrazeneinheit signifikant stabilisiert werden. Dies äußert sich auch im  $\pi_2$ - $\pi_3$ -Abstand, der bei allen berechneten Strukturen auf nahezu gleichem Niveau liegt. Insgesamt sind sich alle berechneten Strukturen von **7** und **8** einander elektronisch recht ähnlich, wobei wieder die offene Konformation **7c** die größte Ähnlichkeit mit der Methoxy-substituierten Verbindung **8** aufweist, analog zu allen in dieser Arbeit berechneten 2-Tetrazenen.

Dieses Ergebnis entspricht damit zwar in der elektronischen Struktur dem PM3-Ergebnis, betrachtet man jedoch die PM3- und B3LYP-Ergebnisse der bisherigen Berechnungen, so scheint diese Übereinstimmung eher zufällig zu sein. Der abnehmende Einfluß der Wasserstoffbrücken auf die Orbitalenergien der untersuchten Hydroxyethyl-2-tetrazene bei zunehmender Größe der Substituenten läßt sich bereits bei den Verbindungen **3** und **5** zeigen. Bei den sehr großen Benzylsubstituenten von **7** und **8** dominieren die sterischen Effekte die elektronische Struktur der Hydroxyethyl-2-Tetrazene dermaßen, daß die elektronischen Einflüsse der Wasserstoffbrücken vollständig kompensiert werden.

## 5.6 Struktur und Stabilität Hydroxyalkyl-substituierter 2-Tetrazene<sup>[77]</sup>

Wie bereits erläutert, ist der energetische Abstand des antibindenden  $\pi_3$ - zum bindenden  $\pi_2$ -Orbital bei 2-Tetrazenen für deren thermodynamische Stabilität entscheidend. Bei der linearen Anordnung der N<sub>4</sub>-Kette in acyclischen 2-Tetrazenen gleichen sich die bindenden und antibindenden Eigenschaften von  $\pi_2$  und  $\pi_3$  nahezu aus, so daß diese 2-Tetrazene leicht zerfallen. Ein Abweichen von der linearen Anordnung der N<sub>4</sub>-Kette vergrößert die Energielücke zwischen  $\pi_2$  und  $\pi_3$  und führt damit zu einer Stabilisierung derartiger 2-Tetrazene. Dieser Zusammenhang zwischen dem N=N N-Winkel, den elektronischen Eigenschaften von  $\pi_2$  und  $\pi_3$  und der thermodynamischen Stabilität wurde für **TMT** und cyclische 1,4-Dimethyl-2-tetrazene (5- bis 7-Ringe) bewiesen.<sup>[15, 16]</sup>

Die Zersetzung von 2-Tetrazenen ist der von Azo-Verbindungen ähnlich<sup>[97 - 100]</sup> und sowohl konzertierte als auch zweistufige Mechanismen werden diskutiert,<sup>[92, 101, 102]</sup> konformative Effekte sind dabei von großer Bedeutung. Um das primär entstehende Aminylradikal in der stabileren  $\pi$ -Konfiguration zu erzeugen, ist eine Rotation um die N-N-Einfachbindung nötig, und die Struktur des Übergangszustandes sollte eine ähnliche Konformation einnehmen, wie es in der folgenden Abbildung 5.14 gezeigt wird.

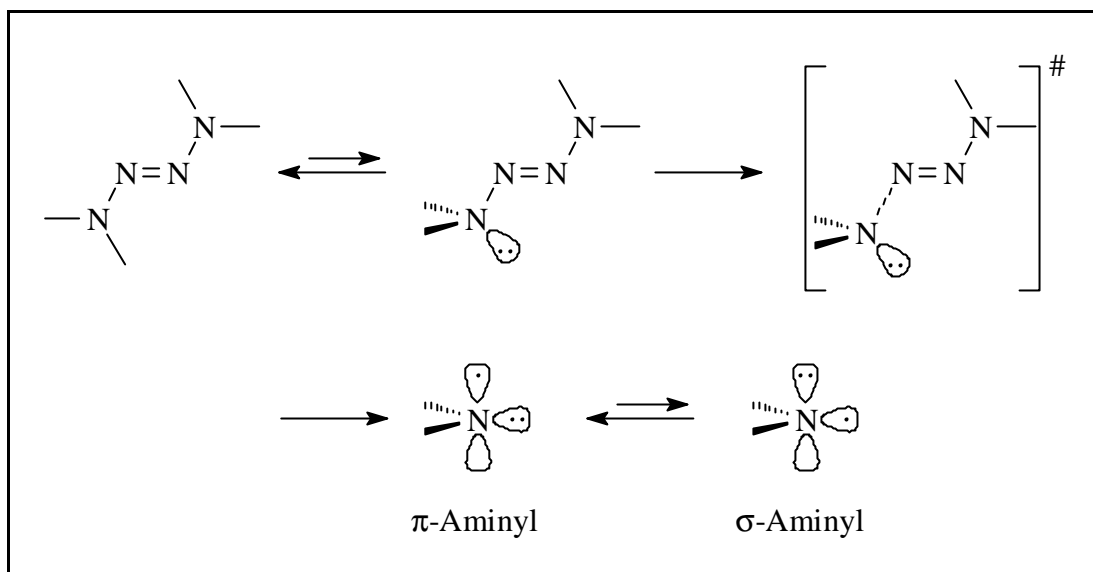


Abb. 5.14: Zersetzungsweg von 1,1,4,4-Tetramethyltetrazen (TMT).

Dieses Modell steht im Einklang mit der Beobachtung, daß die Zersetzung von 2-Tetrazenen in polaren Lösungsmitteln deutlich schneller verläuft als in unpolaren.<sup>[101, 103]</sup> Hydroxyalkylsubstituenten an den 2-Tetrazenen sind in der Lage, den Übergangszustand der Zersetzung durch inter- und intramolekulare O-H...N-Wasserstoffbrücken zu stabilisieren, wie in Abb. 5.15 gezeigt wird. Die Stabilisierung des Übergangszustandes erklärt auch die beobachteten deutlich niedrigeren Zersetzungstemperaturen der Hydroxy- gegenüber den Methoxyalkyl-2-tetrazenen.

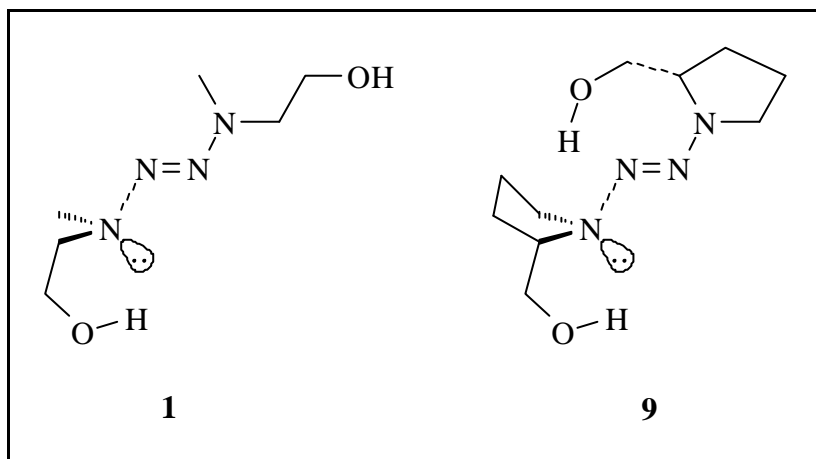


Abb. 5.15: Übergangszustände der N-N-Spaltung der Hydroxyalkyl-2-tetrazene **1** und **9**.

Die Stabilisierung der Übergangszustände führt so zur thermischen Destabilisierung der Hydroxyalkyl-2-tetrazene, obwohl inter- und intramolekulare O-H...N-Wasserstoffbrücken ihren Grundzustand stabilisieren.



## 6 Strukturanalysen

In diesem Abschnitt werden die geometrischen Strukturen von 1,1,4,4-Tetrakis-(hydroxyethyl)-2-tetrazen (**3**) und 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**5**) behandelt. Von diesen beiden Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden, die mit den berechneten Werten aus der semiempirischen PM3- und der HF/DFT-B3LYP-Methode verglichen werden. Von den kristallinen Verbindungen 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**4**), 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dibenzyl-2-tetrazen (**7**) und 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dibenzyl-2-tetrazen (**8**) konnten bislang keine Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von **3** ergibt die monokline Raumgruppe  $P2_{1/n}$  mit zwei Molekülen in der Einheitszelle. Weitere Einzelheiten wie Kristalldaten, Geometrieparameter, Atomkoordinaten und Strukturverfeinerungen sind in Kap. 10.3 beschrieben.

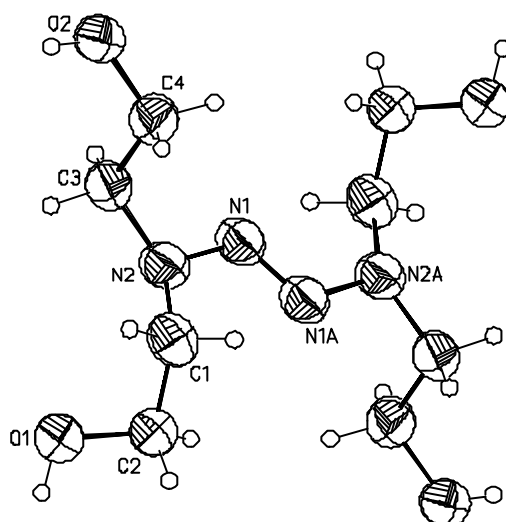


Abb. 6.1: Molekülstruktur von **3** im Kristall.

Die Packung der Moleküle zeigt eine äußerst interessante Struktur, die durch intermolekulare O-H...O-Wasserstoffbrücken verursacht wird, wie in Abb. 6.2 dargestellt.

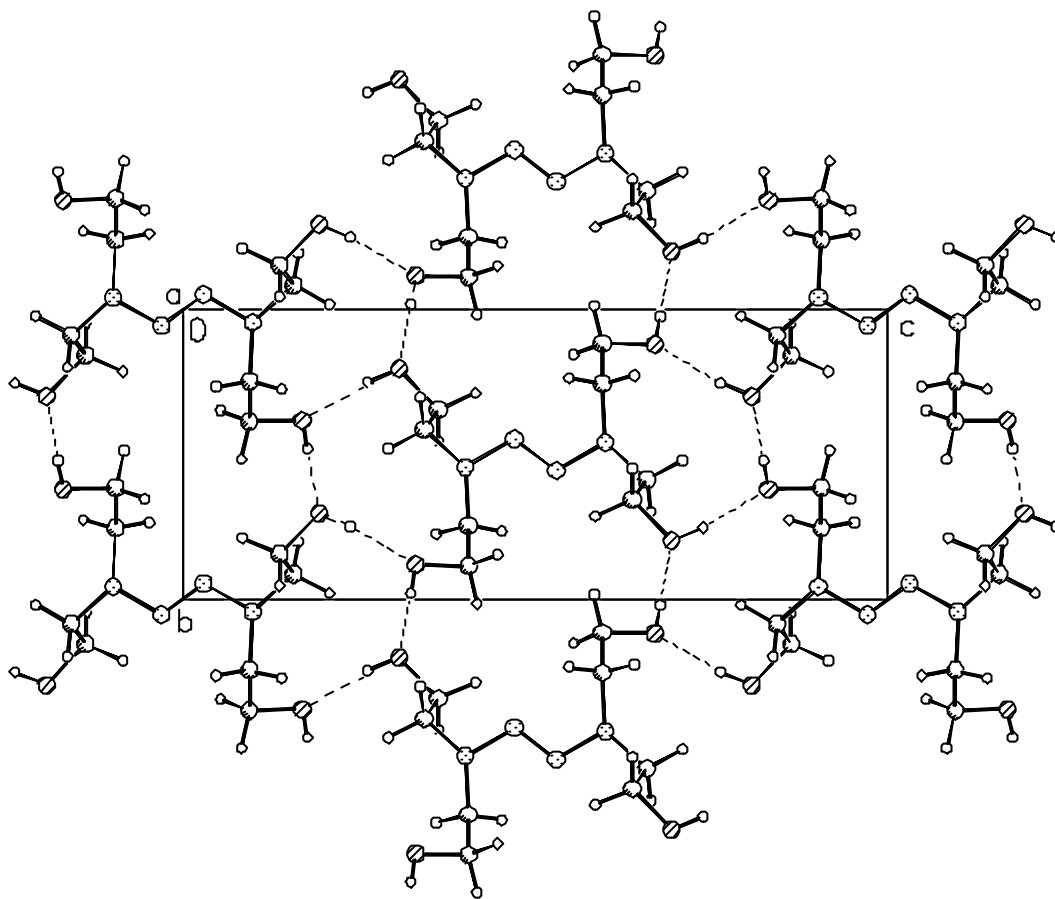


Abb.6.2: Packung der Moleküle von **3** im Kristall.

Die Tetrazeneinheiten sind zentrosymmetrisch parallel übereinander ausgerichtet und jede Hydroxyfunktion fungiert gleichzeitig als Donor und Akzeptor für intermolekulare O-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken. Daraus resultiert eine „Leiterstruktur“, bei der die N<sub>4</sub>-Ketten die „Sprossen“ der Stränge bilden. Zusätzlich sind diese Stränge über jede Tetrazeneinheit jeweils zweifach zu jeder Seite mit weiteren Strängen über Wasserstoffbrücken verbunden, wobei diese Stränge um eine halbe „Sprossenweite“ versetzt und gespiegelt sind. Jedes Tetrazen ist so mit insgesamt sechs weiteren Tetrazenmolekülen über Wasserstoffbrücken verbunden. **3** bildet so im Kristall ein zweidimensionales Netzwerk aus, wobei sich die Netzebenen parallel übereinander im Kristall anordnen.

Die Abb. 6.3 verdeutlicht die Packung der Moleküle von **3** im Kristall als Formelschema.

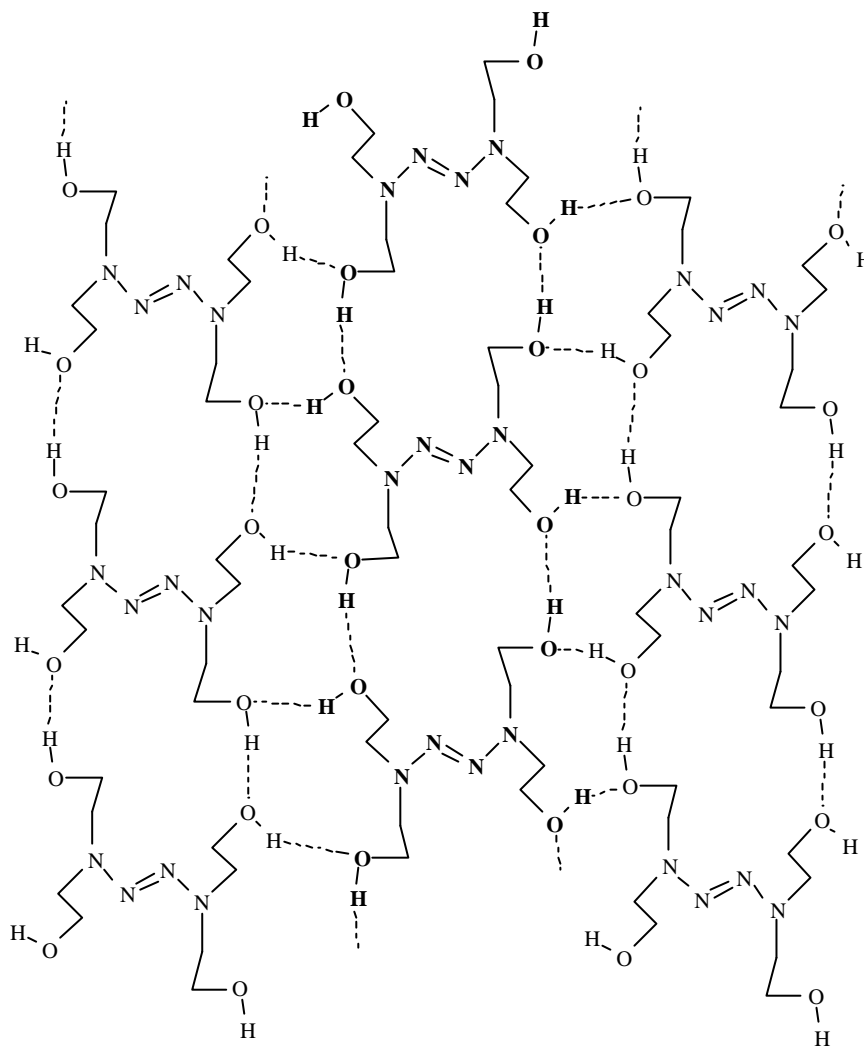


Abb. 6.3: Aus RSA abgeleitete Packung von **3** im Kristall.

Zum Vergleich der berechneten und der mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Werte werden die Bindungslängen der berechneten offenen Konformation **3c** herangezogen, die strukturell am besten der im Kristall vorliegenden Konformation entspricht. Bindungs- und Diederwinkel werden nur für die N<sub>4</sub>-Kette und die unmittelbar mit ihr verknüpften C-Atome verglichen.

Tab. 6.1: Ausgewählte Strukturparameter – Bindungslängen [pm] und Winkel [°] – von **3** nach RSA, sowie berechnete Werte von **3c** (nach PM3 und B3LYP/6-31+G\*\*).

| Strukturparameter     | RSA          | PM3   | B3LYP |
|-----------------------|--------------|-------|-------|
| N(1)-N(1A)            | 124.7(2)     | 123.4 | 125.5 |
| N(1)-N(2)             | 136.6(2)     | 140.6 | 137.9 |
| N(2)-C(1)             | 145.1(2)     | 150.4 | 147.1 |
| N(2)-C(3)             | 143.9(2)     | 150.3 | 146.8 |
| C(1)-C(2)             | 149.8(2)     | 153.6 | 152.8 |
| C(3)-C(4)             | 150.0(2)     | 153.4 | 152.9 |
| O(1)-C(2)             | 140.2(2)     | 140.9 | 142.3 |
| O(2)-C(4)             | 141.1(2)     | 140.2 | 142.9 |
| N(1A)-N(1)-N(2)       | 113.90(2)    | 116.9 | 114.5 |
| N(1)-N(2)-C(1)        | 119.01(12)   | 118.8 | 119.0 |
| N(1)-N(2)-C(3)        | 111.07(11)   | 110.6 | 110.8 |
| C(1)-N(2)-C(3)        | 120.14(12)   | 112.5 | 118.3 |
| N(2A)-N(1A)-N(1)-N(2) | 180.00(2)    | 180.0 | 180.0 |
| N(1A)-N(1)-N(2)-C(1)  | 14.14(0.20)  | 39.6  | 18.8  |
| N(1A)-N(1)-N(2)-C(3)  | 160.12(0.14) | 171.9 | 161.2 |

Ein Vergleich der gemessenen mit den berechneten Strukturen zeigt, daß das Tetrazen **3** durch beide theoretischen Methoden recht gut wiedergegeben wird. Die PM3-Methode berechnet bei den Bindungslängen sowohl zu große als auch zu kleine Werte, die B3LYP-Methode gibt ausschließlich etwas zu große Bindungslängen an, insgesamt sind die Abweichungen aber deutlich kleiner als bei der PM3-Methode. Bei den betrachteten Bindungswinkeln geben beide theoretischen Methoden die pyramidale Konfiguration der terminalen Amino-N-Atome (Summe der Bindungswinkel 350.2°) gut wieder, wobei die B3LYP-Methode diese ausgezeichnet wiedergibt (Summe der Bindungswinkel 348.1 °), die PM3-Methode berechnet insbesondere den C-N-C-Winkel zu klein (Summe der Bindungswinkel 341.9 °). Bei den Diederwinkeln zeigt die PM3-Methode größere Abweichungen von der Röntgenstrukturanalyse, die B3LYP-Methode gibt diese wieder sehr gut wieder.

Das 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (**5**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P1_2$  mit vier Molekülen in der Einheitszelle. **5** bildet im Kristall drei leicht unterschiedliche Konformationen **5.I** – **5.III**.

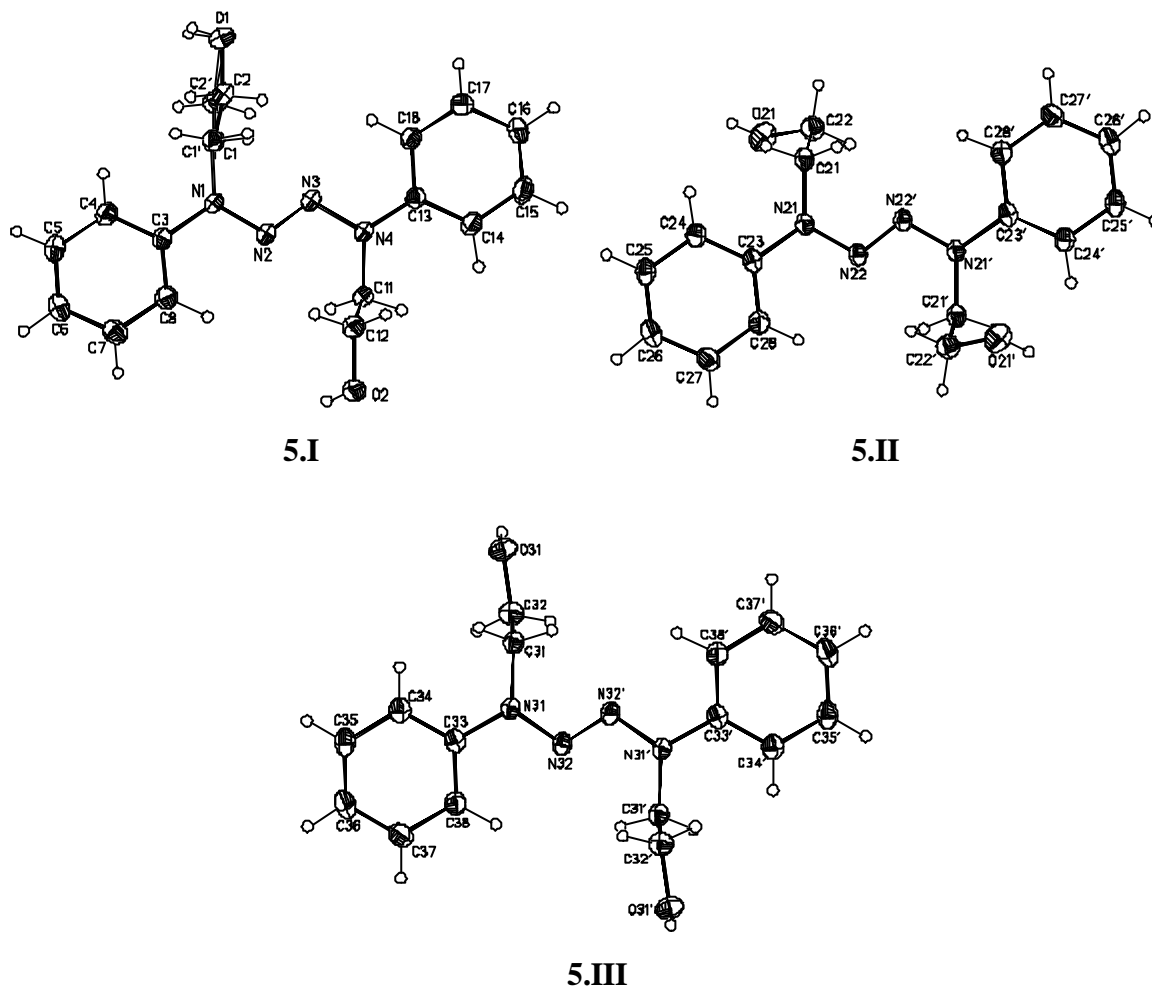


Abb. 6.5: Molekülstruktur von **5** im Kristall (Konformationen **I** – **III**).

Die Konformation **5.I** zeigt Fehlordnungen an den Kohlenstoffatomen C(1) und C(2), das Sauerstoffatom O(1) liegt bei beiden Gruppen in derselben Position. Im Gegensatz dazu sind die Konformationen **5.II** und **5.III** nicht fehlgeordnet und kristallographisch zentrosymmetrisch. Weitere Einzelheiten wie Kristalldaten, Geometrieparameter, Atomkoordinaten und Strukturverfeinerungen sind in Kap. 10.3 beschrieben.

Die Packung der Moleküle im Kristall zeigt eine ungewöhnliche Struktur, die durch intermolekulare O-H...O-Wasserstoffbrücken verursacht wird. Diese Wasserstoffbrücken sind auch der Grund für das Ausbilden der drei unterschiedlichen Konformationen von **5**.

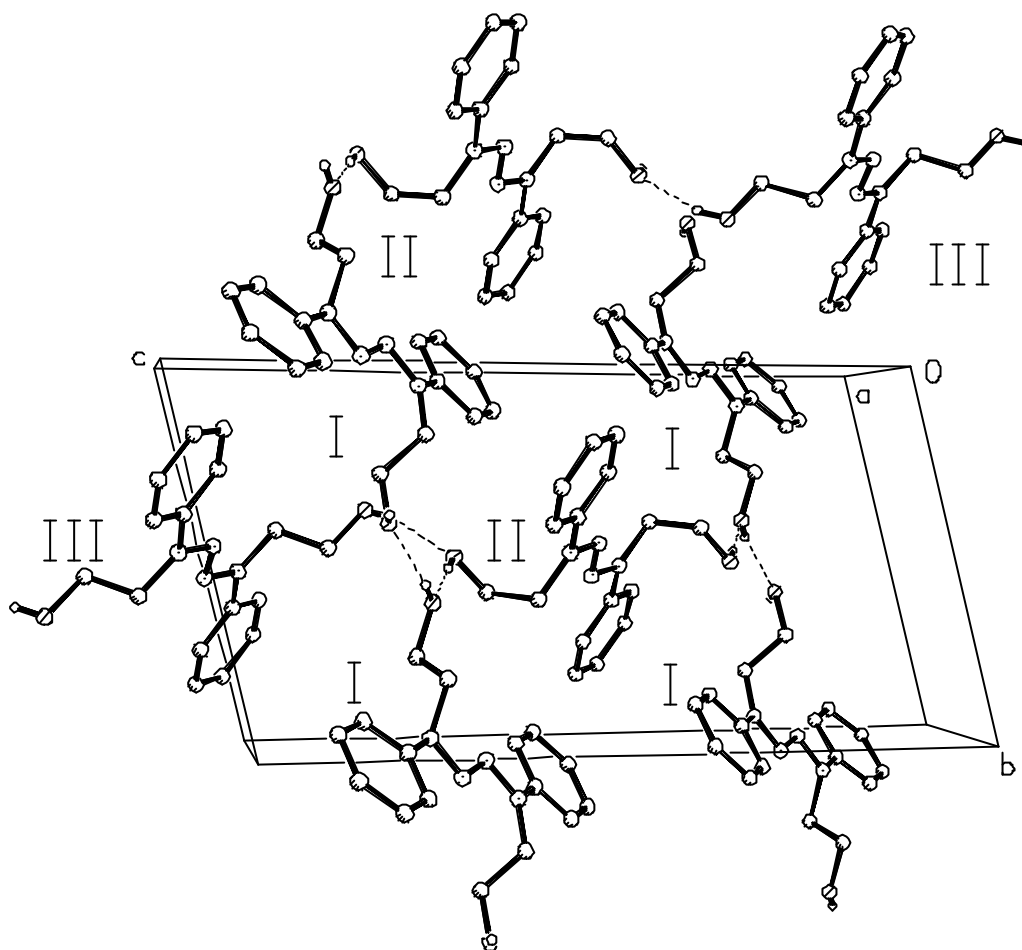


Abb. 6.6: Packung der Moleküle von **5** (Konformationen **I** – **III**) im Kristall.

Die zentrosymmetrischen Moleküle **5.II** und **5.III** sind über O-H...O-Wasserstoffbrücken kettenförmig miteinander verbunden und jedes Molekül ist von vier nicht-zentrosymmetrischen Molekülen **5.I** umgeben, die über zusätzliche O-H...O-Wasserstoffbrücken in (001)-Richtung entlang der  $z$ -Achse insgesamt ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Die vier N-Atome der Tetrazeneinheit und der mit ihr verbundenen C-Atome zeigen eine nahezu koplanare Anordnung, die Torsionswinkel weichen um weniger als  $25^\circ$  von  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  ab. Die Phenylringe sind leicht gegen die  $N_4$ -Ebene geneigt. Die Struktur von zwei 1,4-Diaryl-1,4-di-tert-butyl-2-tetrazenen, die von Nelsen et al.<sup>[104]</sup> durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurden, zeigen gleiche geometrische Parameter wie **5**.

Die folgende Tabelle 6.2 enthält ausgewählte Strukturparameter aus der Röntgenstrukturanalyse für **5.III**, die mit den theoretischen Daten der berechneten Konformation **5c** verglichen werden. Diese beiden Konformationen weisen die größte strukturelle Ähnlichkeit auf und werden daher für den Vergleich herangezogen. Betrachtet werden die Bindungsabstände, mit Ausnahme der C-C-Abstände des Phenylrings, sowie die Bindungs- und

Diederwinkel der Tetrazeneinheit und der unmittelbar mit ihr verknüpften C-Atome. Diese betrachteten Parameter unterscheiden sich bei den Konformationen **5.I** und **5.II** nur marginal von denen bei **5.III**, daher ist eine separate Betrachtung jeder einzelnen Konformation oder eine Mittelung der Daten unnötig.

Tab. 6.2: Ausgewählte Strukturparameter – Bindungslängen [pm] und Winkel [°] – von **5.III** nach RSA, sowie berechnete Werte von **5c** (nach PM3 und B3LYP/6-31+G\*\*).

| Strukturparameter         | RSA          | PM 3  | B3LYP |
|---------------------------|--------------|-------|-------|
| N(32)-(N32')              | 125.5(2)     | 123.4 | 125.2 |
| N(31)-(N32)               | 136.3(3)     | 140.4 | 136.8 |
| N(31)-C(31)               | 144.7(2)     | 149.7 | 146.4 |
| N(31)-C(33)               | 141.3(2)     | 145.9 | 141.0 |
| C(31)-C(32)               | 151.0(3)     | 153.4 | 152.8 |
| C(32)-O(31)               | 142.1(2)     | 140.7 | 142.7 |
| N(31)-N(32)-N(32')        | 112.70(20)   | 116.2 | 114.5 |
| N(32)-N(31)-C(31)         | 122.17(14)   | 120.4 | 122.0 |
| N(32)-N(31)-C(33)         | 115.16(13)   | 113.8 | 114.9 |
| C(31)-N(31)-(C33)         | 122.67(13)   | 114.8 | 121.9 |
| N(31)-N(32)-N(32')-N(33') | 180.00       | 180.0 | 180.0 |
| N(32')-N(32)-N(31)-C(31)  | -4.51(0.26)  | -40.4 | 1.2   |
| N(32')-N(32)-N(31)-C(33)  | 175.18(0.16) | 177.3 | 169.3 |

Der Vergleich der gemessenen mit den berechneten Strukturen zeigt, daß beide theoretischen Methoden auch die Struktur von **5.III** recht gut wiedergeben, insbesondere die B3LYP-Methode zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den gemessenen Daten bei allen Strukturparametern.

Im Vergleich mit dem 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (**3**) fällt auf, daß bei **5** die pyramidale Konfiguration der terminalen N-Atome aufgehoben wird (Winkelsumme 360.0 °). Dieser Umstand kann mit der Konjugation der Phenyl- $\pi$ -Orbitale mit den  $\pi$ -Orbitalen der Tetrazeneinheit erklärt werden. Die PM3-Methode berücksichtigt dies weniger gut (Winkelsumme 349.0 °), während die B3LYP-Methode auch hier eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigt (Winkelsumme 358.8 °).

Zusammenfassend zeigt sich, daß in kristallinen Hydroxyalkyl-substituierten 2-Tetrazenen intermolekulare O-H···O-Wasserstoffbrücken zu interessanten, übergeordneten zwei- oder dreidimensionalen Strukturen führen. Intramolekulare O-H···N-Wasserstoffbrücken treten hierbei nicht auf. Dementsprechend sind die Strukturparameter derartiger 2-Tetrazene denen von 2-Tetrazenen, die keine Wasserstoffbrücken bilden, sehr ähnlich.<sup>[104]</sup> Dies bestätigt auch die Röntgenstrukturanalyse des 1,4-Bis(trimethylsiloxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen,<sup>[77]</sup> das in der Tetrazeneinheit nahezu identische Strukturparameter wie **5** zeigt.

Die quantenchemischen Methoden PM3 und B3LYP geben die experimentell ermittelten Strukturen gut wieder, insbesondere die B3LYP-Methode zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturanalysen.

Um eine quantitative Aussage über die Güte der Rechenmethoden machen zu können, wird eine lineare Regression zwischen den berechneten und den aus den Röntgenstrukturanalysen erhaltenen Bindungslängen und Bindungswinkeln durchgeführt.

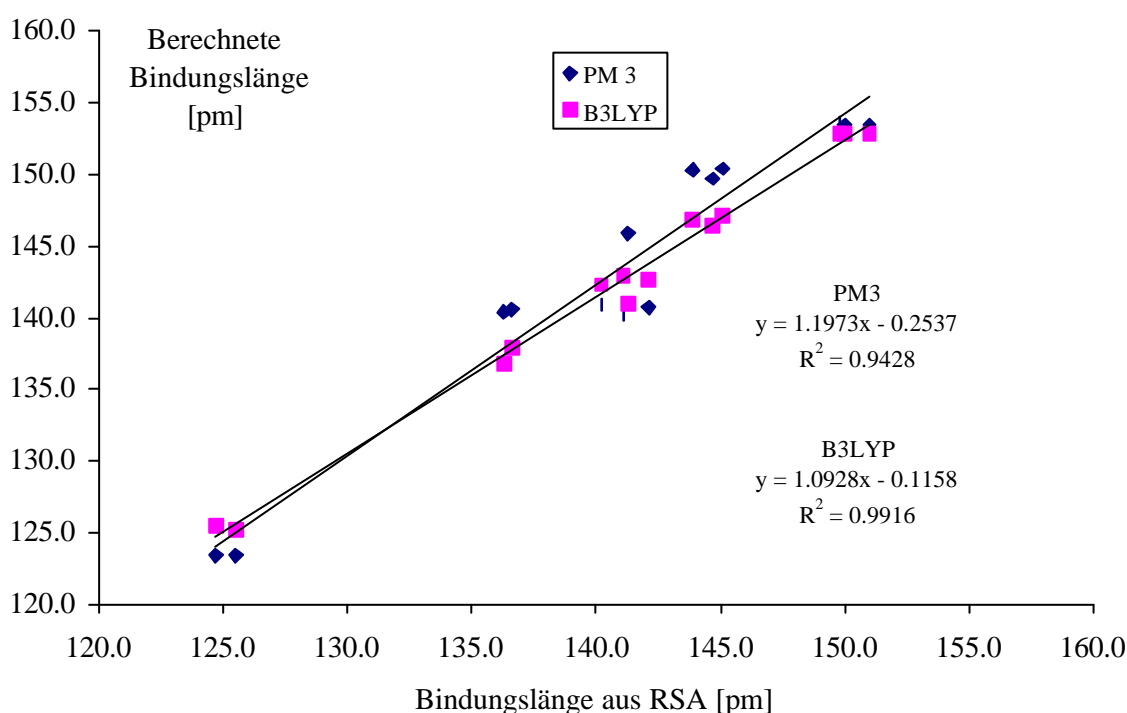


Abb. 6.7: Lineare Regression zwischen den berechneten und den aus den Röntgenstrukturanalysen (RSA) erhaltenen Bindungslängen [pm].



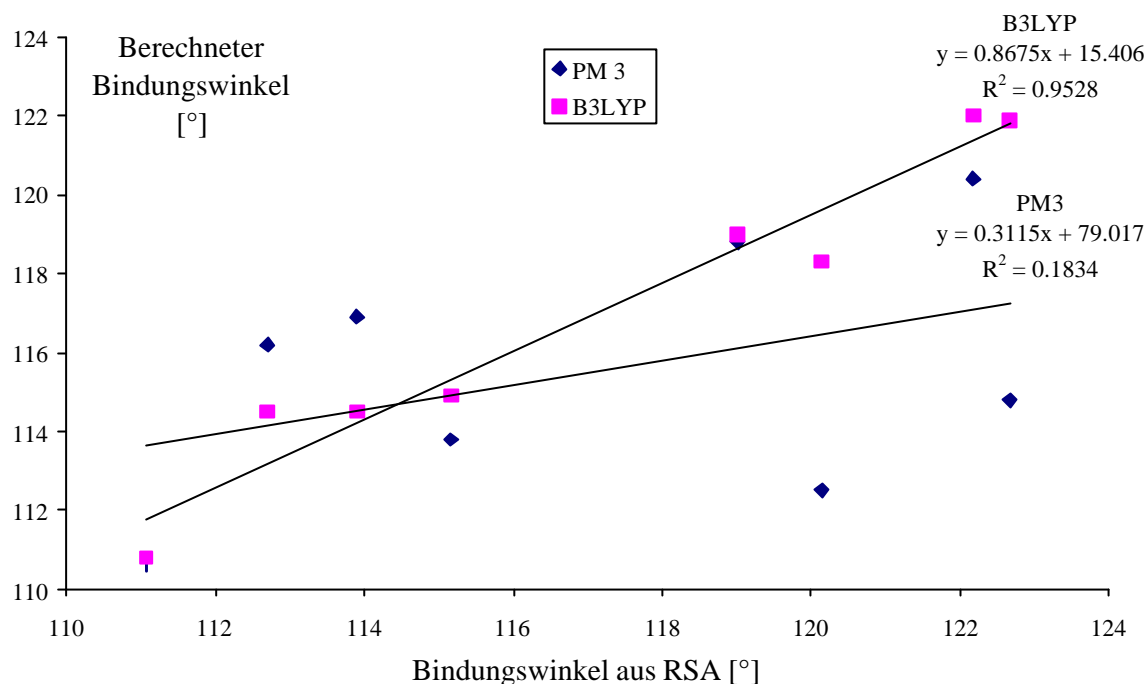


Abb. 6.7: Lineare Regression zwischen den berechneten und den aus den Röntgenstrukturanalysen (RSA) erhaltenen Bindungswinkeln [°].

Die lineare Regression der Bindungslängen bestätigt die sehr gute Übereinstimmung der B3LYP-Methode (Basissatz 6-31+G\*\*) mit den experimentellen Werten mit einer Geradengleichung von  $y = 1.0928x - 0.1158$  und einem sehr guten Korrelationskoeffizienten von  $R^2 = 0.9916$ . Die PM3-Methode zeigt hierbei eine etwas schlechtere Korrelation, die sich in einer Geradengleichung von  $y = 1.1973x - 0.2537$  und einem Korrelationskoeffizienten von  $R^2 = 0.9428$  äußert.

Bei der linearen Regression der Bindungswinkel ergibt sich, daß auch hier die B3LYP-Methode ein befriedigendes Ergebnis liefert (Geradengleichung:  $y = 0.8765x + 15.406$ ; Korrelationskoeffizient  $R^2 = 0.9528$ ). Demgegenüber zeigt die PM3-Methode keine verwertbare Regression (Geradengleichung:  $y = 0.3115x + 79.017$ ; Korrelationskoeffizient  $R^2 = 0.1834$ ).

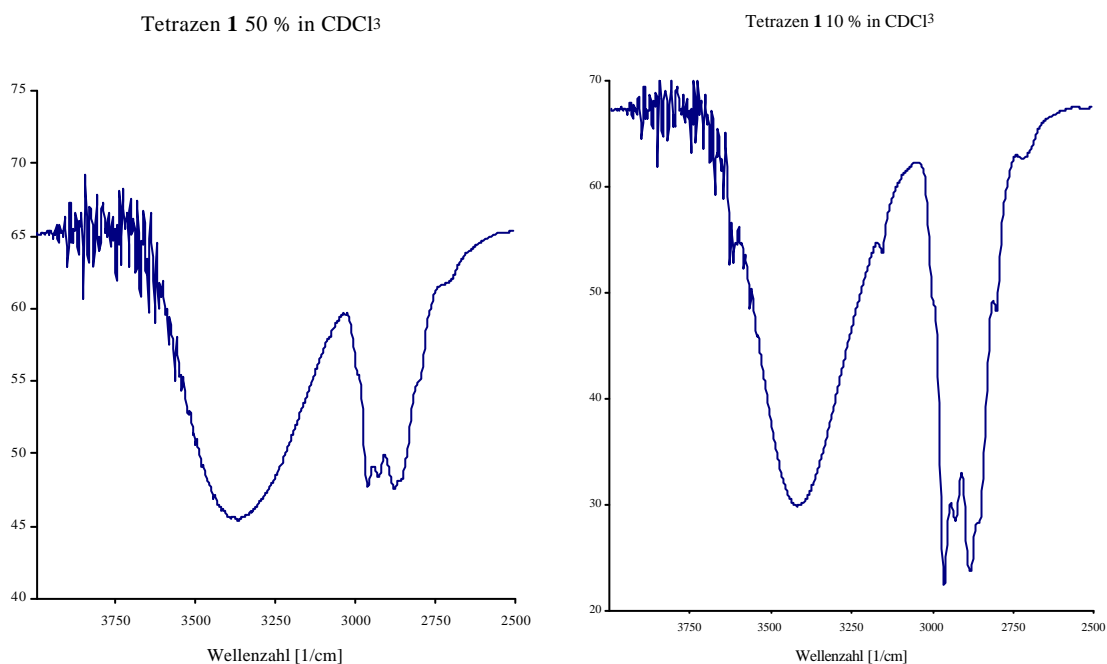
Zusammenfassend läßt sich damit feststellen, daß die B3LYP-Methode ein gutes Werkzeug zur Berechnung von sowohl Bindungslängen als auch Bindungswinkeln bei den untersuchten 2-Tetrazenen darstellt. Die guten Korrelationen sprechen für die Güte aller berechneten Strukturen. Die PM3-Methode kann diesem Anspruch nicht ganz gerecht werden, sie stellt allerdings eine gute Methode zur Voroptimierung und schnellem Abschätzen der Strukturen bei geringerer Güte dar.

## 7 Spektroskopische Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen im Hinblick auf die inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken der Hydroxyalkyl-substituierten 2-Tetrazene diskutiert. Die Eignung der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie als empfindliche Sonde für Wasserstoffbrücken zu Stickstoffatomen wird besonders herausgestellt. Die Methoxyalkyl-substituierten 2-Tetrazene dienen dabei als Vergleichssubstanzen, die keine Wasserstoffbrücken ausbilden.

### 7.1 IR-Spektroskopie

Wie bereits in Kap. 3.1 erläutert, kann über die Form und Bandenlage der O-H-Valenzschwingung durch Verdünnungsreihen in unpolaren Lösungsmitteln zwischen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken unterschieden werden. Alle untersuchten Hydroxyalkyl-2-tetrazene zeigen im IR in reiner Form (Film oder KBr-Verreibung) die intensive, breite Absorptionsbande von assoziiertem O-H bei Wellenzahlen von  $3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$ . Von den 2-Tetrazenen **1**, **7** und **9** konnten Verdünnungsreihen in Chloroform aufgenommen werden. Die Löslichkeit der 2-Tetrazene **3** und **5** ist in unpolaren Lösungsmitteln zu gering, um darin IR-Spektren zu vermessen. Exemplarisch sind in der folgenden Abbildung 7.1 IR-Spektren von **1** in Konzentrationen von 50 – 1 % im Bereich von  $2500 - 4000\text{ cm}^{-1}$  aufgeführt.



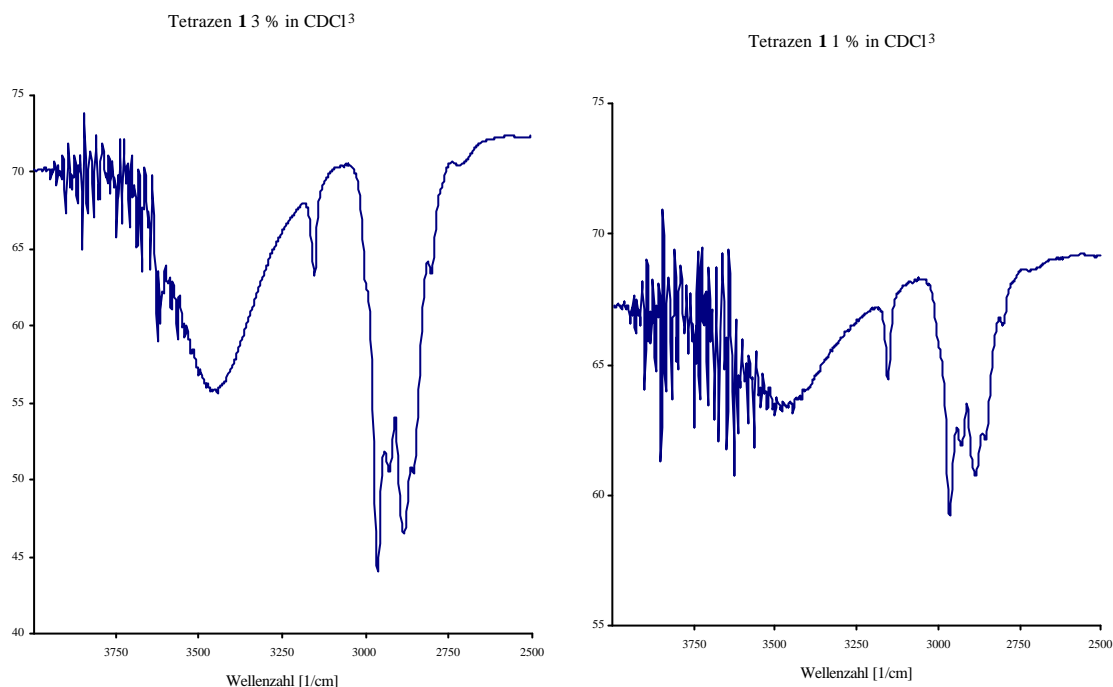


Abb. 7.1: IR-Spektren von 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (**1**) in Chloroform bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Die Spektren zeigen deutlich, daß mit zunehmender Verdünnung die Bande der assoziierten O-H-Schwingung an Breite und Intensität verliert und gleichzeitig um ca.  $75\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Mit der Abnahme der Intensität dieser Bande treten bei zunehmender Verdünnung scharfe Banden bei  $3630\text{ cm}^{-1}$  und  $3155\text{ cm}^{-1}$  hervor, die entsprechend den Valenzschwingungen der freien, bzw. intramolekular verbrückten O-H-Schwingung zuzuordnen sind. Die IR-Spektren der 2-Tetrazene **7** und **9** zeigen im Bereich der O-H-Valenzschwingung das gleiche Verhalten bei Verdünnung wie **1**. Ebenso gleichen Intensität und Bandenlage der entsprechenden O-H-Valenzschwingungen von **7** und **9** denen von **1**.

Durch IR-Spektroskopie läßt sich demnach feststellen, daß Hydroxyalkyl-substituierte 2-Tetrazene miteinander konkurrierende inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden. Die intermolekulare Assoziation ist in reiner Substanz und höheren Konzentrationen eindeutig bevorteilt, während die intramolekulare Assoziation erst bei hohen Verdünnungen im IR erkennbar wird. Die tiefe Lage dieser Bande spricht dennoch für eine starke Wasserstoffbrücke, so daß insbesondere in der Gasphase mit intramolekularer Assoziation zu rechnen ist.

## 7.2 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Wie bei der IR-, ist auch bei der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie die Unterscheidung zwischen inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken über konzentrationsabhängige Messungen möglich (s. Kap. 3.2). Dominiert die intermolekulare über die intramolekulare Assoziation, so ist der Nachweis der letzteren schwierig, lediglich aus dem geringeren Betrag der Assoziationsverschiebung gegenüber dem der rein intermolekularen Assoziationen läßt sich auf das Vorhandensein auch intramolekularer Assoziation schließen. Dieser eher indirekte Nachweis wird auch bei den hier besprochenen Hydroxyethyl-2-tetrazenen verwendet.

Zur Bestimmung der Assoziationsverschiebung  $\Delta\delta$  (OH) werden für die chemische Verschiebung  $\delta$  (OH) der „reinen“, d.h. maximal assoziierten Hydroxyethyl-2-tetrazene, die Werte einer DMSO-Lösung verwendet. DMSO ist ein sehr guter Akzeptor für Wasserstoffbrücken, so daß die Hydroxyethyl-2-tetrazene in dieser Lösung ebenfalls maximal assoziiert vorliegen. Für die  $\delta$  (OH)-Werte bei „unendlicher“ Verdünnung werden die einer 0.02M CDCl<sub>3</sub>-Lösung verwendet. Weitere Verdünnungen führen zu keinen weiteren Verschiebungen des OH-Signals.

Tab. 7.1:  $\delta$  (OH)-Werte [ppm] (gegen CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) für die Hydroxyethyl-2-tetrazene in D<sub>6</sub>-DMSO, CDCl<sub>3</sub> und daraus resultierende Assoziationsverschiebung  $\Delta\delta$  (OH).

| Hydroxyethyl-2-tetrazen | $\delta$ (OH)<br>1M DMSO | $\delta$ (OH)<br>0.02 M CDCl <sub>3</sub> | $\Delta\delta$ (OH) |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|---------------------|
| <b>1</b>                | 4.6                      | 2.0                                       | 2.6                 |
| <b>3</b>                | 4.5                      | 1.6                                       | 2.9                 |
| <b>5</b>                | 4.9                      | 1.8                                       | 3.1                 |
| <b>7</b>                | 4.7                      | 2.1                                       | 2.6                 |

Aus den Daten geht hervor, daß alle vermessenen Hydroxyethyl-2-tetrazene vergleichbare chemische- und auch Assoziationsverschiebungen zeigen. Die intermolekulare Assoziation dominiert deutlich, was aus den ermittelten  $\Delta\delta$ -Werten von 2.6 – 3.1 ppm hervorgeht. Verbindungen mit starker intramolekularer Assoziation zeigen deutlich kleinere Werte.<sup>[30]</sup>

Ethanol, das ausschließlich intermolekular assoziiert, zeigt einen  $\Delta\delta$ -Wert von 4.1 ppm,<sup>[30]</sup> der nochmals um ca. 1.0 – 1.5 ppm über denen der Hydroxyethyl-2-tetrazene liegt. Insbesondere der  $\delta$  (OH)-Wert einer verdünnten Ethanollösung (ca. 0.11 M) ist mit 1.2 ppm<sup>[30]</sup> ca. 0.8 – 1.0 ppm deutlich niedriger als bei den Hydroxy-2-tetrazenen. Dieser Umstand kann, besonders im Zusammenhang mit den IR-Spektren, so gedeutet werden, daß intramolekulare Wasserstoffbrücken in den Hydroxy-2-tetrazenen vorliegen, die aber bei höheren Konzentrationen von intermolekularer Assoziation überlagert werden. Erst bei niederen Konzentrationen verhindern die intramolekularen Wasserstoffbrücken eine weitere Assoziationsverschiebung.

Eine weitere Information über die Akzeptorfähigkeiten der Tetrazeneinheit für Wasserstoffbrücken geht ebenfalls aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren hervor. Die chemische Verschiebung  $\delta$  gibt unmittelbar die Abschirmung und damit die Elektronendichte für das betrachtete Proton wieder. Eine Tieffeldverschiebung deutet demnach auf das Vorhandensein elektronegativer Nachbaratome hin.

Die oxidative Kupplung der 1,1-Disubstituierten Hydrazine zu den entsprechenden 2-Tetrazenen ist mit einem starken Tieffeldshift der  $\alpha$ -Wasserstoffatome der Aminogruppen verbunden, wie folgende Abbildung am Beispiel der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Hydrazins **20** und dem daraus erhaltenem 2-Tetrazen **4** zeigt.

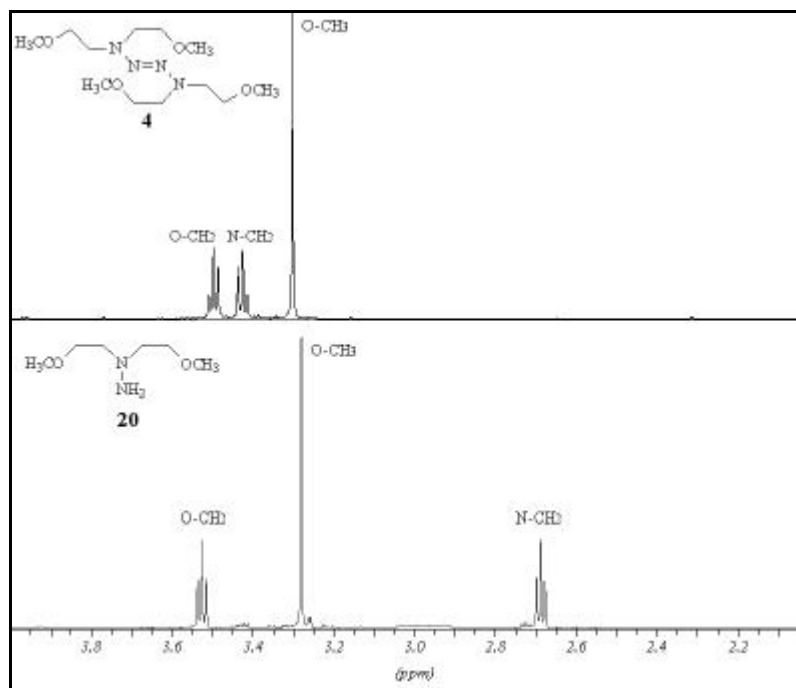


Abb. 7.2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Tetrazen **4** und Hydrazin **20**.

Die beobachtete Tieffeldverschiebung zeigt, daß die Aminostickstoffatome der 2-Tetrazene eine deutlich höhere Elektronegativität aufweisen, als die von Hydrazinen oder Aminen. Diese erhöhte Elektronegativität sollte sich auch in einer guten Akzeptorfähigkeit für Wasserstoffbrücken ausdrücken, was durch die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen voll bestätigt wird. Aussagen über die Azostickstoffatome können aus dem  $^1\text{H}$ -NMR nicht gemacht werden.

### 7.3 $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie

Wichtige Informationen über die Akzeptorfähigkeiten der Stickstoffatome in den Hydroxyalkyl-2-tetrazenen können aus den  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren erhalten werden (s. Kap. 3.3). Dazu werden die chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome ( $\delta$ - $^{15}\text{N}$ ) der Hydroxyalkyl-2-tetrazene mit denen der entsprechenden Methoxy-substituierten 2-Tetrazene in  $\text{CDCl}_3$  verglichen. Da die beobachteten Unterschiede in den  $\delta$ - $^{15}\text{N}$ -Werten ( $\Delta\delta$ - $^{15}\text{N}$ ) klein sind, werden zusätzlich Messungen in  $\text{D}_6$ -DMSO durchgeführt, um festzustellen, ob die beobachteten  $\Delta\delta$ - $^{15}\text{N}$ -Werte tatsächlich auf den Einfluß von  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken zurückzuführen sind. Wegen der guten Akzeptorfähigkeit von DMSO für Wasserstoffbrücken, sollten in diesem Lösungsmittel überwiegend Assoziation der Hydroxyalkylgruppen mit DMSO stattfinden und die  $\Delta\delta$ - $^{15}\text{N}$ -Werte signifikant kleiner ausfallen als in  $\text{CDCl}_3$ .

Tab. 7.2:  $^{15}\text{N}$ -NMR-Daten der Hydroxy- und Methoxyalkyl-2-tetrazene.

|                        | $\text{CDCl}_3$ (1M)        |                           | $\text{D}_6$ -DMSO (1M)     |                           |
|------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 2-Tetrazen             | $\delta$ (Amino-N)<br>[ppm] | $\delta$ (Azo-N)<br>[ppm] | $\delta$ (Amino-N)<br>[ppm] | $\delta$ (Azo-N)<br>[ppm] |
| <b>1</b>               | - 256.1                     | 13.4                      | - 256.8                     | 14.1                      |
| <b>2</b>               | - 257.1                     | 15.1                      | - 257.2                     | 13.9                      |
| $\Delta\delta$ (1 – 2) | 1.1                         | - 1.7                     | 0.4                         | 0.2                       |
| <b>3</b>               | – *                         | – *                       | - 252.7                     | 6.9                       |
| <b>4</b>               | - 252.4                     | 7.5                       | - 252.8                     | 6.7                       |
| $\Delta\delta$ (3 – 4) | –                           | –                         | 0.1                         | 0.2                       |
| <b>5</b>               | – *                         | – *                       | -230.5                      | -8.3                      |
| <b>6</b>               | - 231.9                     | - 8.4                     | – *                         | – *                       |
| $\Delta\delta$ (5 – 6) | –                           | –                         | –                           | –                         |

|                         | CDCl <sub>3</sub> (1M)      |                           | D <sub>6</sub> -DMSO (1M)   |                           |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 2-Tetrazen              | $\delta$ (Amino-N)<br>[ppm] | $\delta$ (Azo-N)<br>[ppm] | $\delta$ (Amino-N)<br>[ppm] | $\delta$ (Azo-N)<br>[ppm] |
| <b>7</b>                | - 246.3                     | 7.0                       | - 247.1                     | 7.8                       |
| <b>8</b>                | - 247.4                     | 8.4                       | - 247.7                     | 7.6                       |
| $\Delta\delta$ (7 – 8)  | 1.1                         | - 1.4                     | 0.6                         | - 0.2                     |
| <b>9</b>                | - 230.7                     | 11.5                      | - 235.2                     | 13.1                      |
| <b>10</b>               | -234.3                      | 16.3                      | - 236.0                     | 13.6                      |
| $\Delta\delta$ (9 – 10) | 3.6                         | - 4.8                     | 0.8                         | - 0.5                     |

\* = Löslichkeit für <sup>15</sup>N-NMR-Messung nicht ausreichend

Die Auswirkungen von Wasserstoffbrücken auf die chemischen Verschiebungen lassen sich mit denen der Protonierung von Stickstoffatomen in etwa vergleichen, wobei die  $\Delta\delta$ -Werte der Protonierung vom Betrag wesentlich größer sind als die bei einer Wasserstoffbrücke. Tertiäre Amine zeigen einen positiven Protonierungsshift ( $\Delta\delta$  10 – 20 ppm), während der von Iminen sehr stark negativ ist ( $\Delta\delta$  100 ppm).<sup>[31 - 34]</sup> Schiff-Basen mit starken intramolekularen, phenolischen O-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken zeigen in Lösung  $\Delta\delta$ -Werte von ca. 20 – 30 ppm.<sup>[39]</sup>

Der Vergleich der  $\delta$ -<sup>15</sup>N-Werte zeigt, daß die Hydroxyalkylsubstituenten umgekehrte Einflüsse auf die chemischen Verschiebungen der Amino- und Azostickstoffatome ausüben. Die Daten deuten auf eine Beteiligung beider Arten von Stickstoffatomen an Wasserstoffbrücken, wobei wegen der hohen Konzentrationen der Probenlösungen (1 M) überwiegend intermolekulare Assoziationen anzunehmen sind. Eine Unterscheidung zwischen inter- und intramolekularer Assoziation ist mit der <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie unter den gegebenen Voraussetzungen nicht möglich.

Die gemessenen  $\Delta\delta$ -Werte in CDCl<sub>3</sub> sind insgesamt sehr klein, insbesondere bei den Hydroxyethyl-2-Tetrazenen **1 – 2** und **7 – 8**. Die Werte in D<sub>6</sub>-DMSO sind allerdings bei allen untersuchten Verbindungen eindeutig kleiner als die in CDCl<sub>3</sub>, was für den Effekt von O-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken spricht, das Hydroxymethyl-2-tetrazen **9** zeigt gegenüber **10** deutlich stärker ausgeprägte  $\Delta\delta$ -Werte.

Begründet werden kann dieser Befund mit dem rigideren Aufbau der Hydroxyalkylfunktion in **9**. Ausgehend von den Aminostickstoffatomen stellt diese zwar formal auch eine Hydroxyethyleinheit dar, der Pyrrolidinring verhindert aber die Rotation um die Amino-N-C-Bindung, wie sie bei den „echten“ Hydroxyethyl-2-tetrazenen möglich ist. Dadurch wird bei **9** die Hydroxymethyleinheit in der Nähe der N<sub>4</sub>-Kette fixiert, was die Ausbildung intramolekularer O-H...N-Wasserstoffbrücken begünstigt und zu größeren  $\Delta\delta$ -Werten führt.

Unter der Annahme, daß die beobachteten  $\Delta\delta$ -Werte von **9** und **10** ein Maß für die Häufigkeit der entsprechenden Wasserstoffbrücken ist, ergibt sich mit den Protonierungsshifts der tertiären Amine und der Imine ein Verhältnis der Wasserstoffbrücken von den Amino- zu den Azostickstoffatomen von 3.6/10 : 4.8/100 = 10 : 1. Überschlagsmäßig ergibt sich aus dieser Häufigkeitsverteilung eine Energiedifferenz zwischen diesen beiden Typen an O-H...N-Wasserstoffbrücken von ca. 3 kJ mol<sup>-1</sup>. Dies entspricht in der Größenordnung den berechneten Werten (s. Kap 5.1).

Die <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie erweist sich damit als eine sehr empfindliche und leistungsfähige Methode, um Wasserstoffbrücken zu Stickstoffatomen nachzuweisen. Der Vergleich der  $\Delta\delta$ -Werte in CDCl<sub>3</sub> und D<sub>6</sub>-DMSO zeigt, daß auch kleine Effekte bei natürlicher Isotopenhäufigkeit noch nachgewiesen werden können, wenn bei gleichen Parametern (Konzentration, Temperatur) gemessen wird.

Aus den spektroskopischen Daten ergibt sich damit insgesamt, daß Hydroxyalkyl-2-tetrazene inter- und intramolekulare O-H...O und O-H...N-Wasserstoffbrücken ausbilden. Die intermolekulare O-H...O-Assoziation dominiert dabei, insbesondere bei höheren Konzentrationen, deutlich. Die Stickstoffatome der Tetrazeneinheit werden bei den Hydroxyethyl-2-tetrazenen weniger in Wasserstoffbrücken eingebunden als bei der Verbindung **9**, bei der offensichtlich sterische Gründe für eine häufigere O-H...N-Assoziation sorgen, wie aus den <sup>15</sup>N-NMR-Daten hervorgeht.



## 8 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Einflusses von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken auf die geometrische und elektronische Struktur der Hydroxyalkyl-2-tetrazene **1**, **3**, **5**, **7** und **9** mit Hilfe von theoretischen (quantenchemische Rechnungen) und experimentellen Methoden (IR- und NMR-Spektroskopie, Röntgenstrukturanalyse). Als Vergleichssubstanzen, die keine Wasserstoffbrücken ausbilden, dienten die entsprechenden Methoxyalkyl-2-tetrazene **2**, **4**, **6**, **8** und **10**.

Die Synthese der Hydroxy- bzw. Methoxyalkyl-2-tetrazene erfolgte durch Oxidation der entsprechenden 1,1-disubstituierten Hydrazine, die ihrerseits durch N-Nitrosierung der entsprechenden sekundären Aminen mit anschließender Reduktion nach Literatur-Verfahren zugänglich waren. Lediglich zur Darstellung des Hydrazins **23** wurde eine Hydroxyethylierung des entsprechenden Acetyl-hydrazids, gefolgt von saurer Hydrolyse, gewählt. Die Ausbeuten lagen durchweg in einem akzeptablen Bereich.

Zur Klärung der Frage, ob Hydroxyalkyl-2-tetrazene überhaupt O-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken ausbilden, wurde zunächst ein Modellsystem mit der semiempirischen PM3 und der HF/DFT-Methode B3LYP mit dem Basissatz 6-31+G\*\* untersucht. Das Modellsystem besteht aus einem Molekül 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen (**TMT**), das mit je zwei Molekülen Methanol komplexiert wird, zum einen über die terminalen Amino-Stickstoffatome (Komplex **I**), zum anderen über die zentralen Azo-Stickstoffatome (Komplex **II**). Der Vergleich der Summe der Energien der Edukte mit der Energie der Komplexe **I** bzw. **II** ergibt, daß der Wasserstoffbrücke zu einem Amino-Stickstoffatom eine Energie von ca. 14 – 15 kJ mol<sup>-1</sup> zugewiesen werden kann, der zu einem Azo-Stickstoffatom eine Energie von ca. 13 – 14 kJ mol<sup>-1</sup>. Die O-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken in den 2-Tetrazenen können damit insgesamt als mittelstark eingestuft werden.

Die Struktur der Tetrazeneinheit wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken nur wenig beeinflusst. Bei Komplex **I** führen diese zu einer geringen Verlängerung des N–N- und zu einer ebenfalls geringen Verkürzung des N=N-Abstandes, die Auswirkungen der Wasserstoffbrücken in Komplex **II** sind umgekehrt, vom Betrag allerdings noch kleiner. Stärker als die geometrische wird die elektronische Struktur in **I** und **II** durch die Wasserstoffbrücken beeinflusst. Sowohl die PM3- als auch die B3LYP-Methode berechnen übereinstimmend, daß bei **I** und **II** die  $\pi$ - und n-Orbitale des **TMT** stabilisiert, die n<sub>O</sub>-Orbitale des Methanols dagegen destabilisiert werden. Der für die thermodynamische Stabilität entscheidende  $\pi_3$ - $\pi_2$ -Abstand wird bei **I** verringert, während er bei **II** nahezu unverändert bleibt. Die Daten der mit

B3LYP berechneten Orbitalenergien von **TMT** und Methanol sind zwar um ca. 2 – 3 eV zu klein, die Orbitalsequenz und die Orbitalabstände korrelieren aber ausgezeichnet mit denen durch PE-Spektroskopie ermittelten Daten. Zusammen mit der geometrischen Struktur ergibt sich damit, das in Komplex **I** die Tetrazeneinheit destabilisiert wird, während in Komplex **II** die Stabilität durch die Wasserstoffbrücken kaum beeinflusst wird.

Zur theoretischen Untersuchung der dargestellten Hydroxy-2-tetrazene auf intramolekulare Wasserstoffbrücken, die denen der Komplexe **I** bzw. **II** gleichen, wurden entsprechende Strukturen zunächst mittels Kraftfeldrechnungen (MMX-Kraftfeld) überprüft. Dabei werden keine Strukturen, die dem Aminokomplex **I** entsprechen, gefunden. Der Grund dafür kann im Konformationsverhalten der Hydroxyethyleinheit liegen, die eine solche intramolekulare Wasserstoffbrücke aus sterischen Gründen nicht zulässt. Dagegen werden jeweils zwei dem Azo-Komplex **II** entsprechende Strukturen mit intramolekularen Wasserstoffbrücken zum N<sup>2</sup>- bzw. N<sup>3</sup>-Atom der Tetrazeneinheit und eine offene Struktur, die keine Assoziation zeigt, gefunden. Die Kraftfeldrechnungen der Methoxyethyl-2-tetrazene ergeben jeweils eine Konformation, die strukturell der offenen Konformation der Hydroxyethyl-2-tetrazene entspricht.

Die kraftfeldoptimierten Strukturen wurden dann einer PM3-Rechnung unterzogen. Diese ergeben lediglich bei **1** geometrische Strukturen mit ausgeprägten Azo-N-Wasserstoffbrücken, nicht jedoch bei **3**, **5** und **7**. Die O-H...N-Abstände liegen jedoch immer noch in einem Bereich (ca. 240 – 260 pm), in dem Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden können. Dies zeigt sich dann auch in den Daten der elektronischen Struktur, bei **1** findet man die erwartete Stabilisierung der Tetrazen- $\pi$ -Orbitale bei gleichzeitiger Destabilisierung der n<sub>O</sub>-Orbitale, bei **3** ist der Effekt nur schwach ausgeprägt, bei **5** und **7** ist kein signifikanter Effekt mehr feststellbar.

Die PM3-Strukturen wurden anschließend der B3LYP-Optimierung (Basissatz 6-31+G\*\*) unterworfen. Dabei wurden für alle Hydroxyethyl-2-tetrazene die den Kraftfeldrechnungen entsprechenden drei Konformationen, zwei davon mit intramolekularer Assoziation zu N<sup>2</sup>, bzw. N<sup>3</sup> sowie eine offene, gefunden. Die O-H...N-Abstände der assoziierten Strukturen liegen mit ca 195 – 220 pm in einem sehr kurzen Bereich, der für ausgeprägte Wasserstoffbrücken spricht. Die Verbindung **1** zeigt dabei eine sehr gute Übereinstimmung der Energie und der elektronischen Struktur mit dem Modellkomplex **II**. Bei **3**, **5** und **7** sind die Einflüsse der Wasserstoffbrücken auf die Energie und elektronische Struktur dagegen geringer ausgeprägt. PM3 und B3LYP zeigen übereinstimmend, daß die Einflüsse der Wasserstoff-

brücken auf die geometrische Struktur der Tetrazeneinheit gering sind. Die Größe der Substituenten an der Tetrazeneinheit beeinflusst die Auswirkungen der Wasserstoffbrücken auf die Energie und die elektronische Struktur erheblich. Bei B3LYP kompensieren die stärkeren sterischen Hinderungen bei **3**, **5** und **7** die Einflüsse der Wasserstoffbrücken auf die energetischen Stabilisierungen und elektronischen Strukturen zum Teil, so daß diese geringer ausfallen als bei **II** und **1**. PM3 bewertet diese Effekte zu stark, so daß für **3**, **5** und **7** keine „echten“ Wasserstoffbrücken gefunden werden. PM3 eignet sich demnach nur eingeschränkt zur verlässlichen Berechnung von Wasserstoffbrücken in 2-Tetrazenen.

B3LYP gibt bei den Verbindungen **3** und **4** den Einfluß der Konjugation der Phenyl- $\pi$ -Orbitale mit den Tetrazen- $\pi$ -Orbitalen sehr gut wieder. Die berechnete elektronische Struktur erklärt gut die geringere thermische Stabilität der Aryl- gegenüber der von Alkyl-2-tetrazenen. Wird die Konjugation, wie z.B. bei **3a** aufgehoben, entspricht die Orbitalsequenz wieder der von Alkyl-2-tetrazenen, solche nicht-konjugierten Strukturen sind energetisch allerdings stark gegenüber den konjugierten benachteiligt. Auch dieses Ergebnis beschreibt PM3 nur unzureichend.

Die offenen Konformationen der Hydroxyethyl-2-tetrazene sind sowohl strukturell als auch elektronisch denen der entsprechenden Methoxyethyl-substituierten 2-Tetrazene sehr ähnlich, so daß diese als Vergleichssubstanzen für 2-Tetrazene, die keine Wasserstoffbrücken bilden, gut geeignet sind. Die aufgenommenen PE-Spektren von **1** und **2** bestätigen dies, wie auch die berechnete Stabilisierung der Tetrazen-Orbitale durch intramolekulare Wasserstoffbrücken.

Intramolekulare O-H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken können allerdings auch die Übergangszustände von Hydroxyalkyl-2-tetrazenen, die zur Spaltung der N-N-Bindung führen, stabilisieren und erklären so die geringe Stabilität der Hydroxyalkyl-2-tetrazene.

Die geometrischen Strukturen von **3** und **5** konnten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse (RSA) geklärt werden. Beide Verbindungen zeigen sehr interessante, übergeordnete Strukturen, die durch intermolekulare O-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken verursacht werden. **3** bildet im Kristall ein zweidimensionales Netzwerk, dessen Netzebenen parallel übereinander in Schichten angeordnet sind. Jede Hydroxyfunktion fungiert gleichzeitig als Donor und Akzeptor für Wasserstoffbrücken, wobei jedes Molekül über insgesamt acht Wasserstoffbrücken mit sechs weiteren Molekülen verbunden ist. Bei **5** verursacht die intermolekulare Assoziation die Ausbildung von drei leicht unterschiedlichen Konformationen **5.I** – **5.III**, die insgesamt ein kompliziertes, dreidimensionales Netzwerk aufbauen. **5.II** und **5.III** bilden

kettenförmige Aggregate, die jeweils von vier Molekülen **5.I** umgeben sind, die weitere Wasserstoffbrücken entlang der z-Achse zu verschiedenen Strängen von **5.II** und **5.III** ausbilden. Auch bei **5** fungieren die Hydroxyfunktionen gleichzeitig als Donor und Akzeptor für Wasserstoffbrücken, O-H...N-Assoziationen sind im Kristall nicht beobachtbar.

Um die Güte der berechneten Strukturen zu überprüfen, wurden die nach PM3 und B3LYP berechneten Geometrieparameter von **3a** und **5a** mit den experimentellen Daten aus der RSA verglichen. Die offenen Strukturen wurden gewählt, da diese am ehesten den Konformationen im Kristall entsprechen. Es wurden lineare Regressionen für die Bindungslängen und -winkel zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Geometrieparametern durchgeführt. Beide theoretischen Methoden geben die Bindungslängen recht gut wieder, die B3LYP-Methode zeigt mit einer Geradengleichung von  $y = 1.0928x - 0.1158$  und einem Korrelationskoeffizienten von  $R^2 = 0.9916$  eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die PM3-Methode liefert ein etwas schlechteres Ergebnis mit einer Geradengleichung von  $y = 1.1973x - 0.2537$  und einem Korrelationskoeffizienten von  $R^2 = 0.9428$ .

Bei der linearen Regression der Bindungswinkel ergibt sich, daß auch hierbei die B3LYP-Methode ein befriedigendes Ergebnis liefert (Geradengleichung:  $y = 0.8765x + 15.406$ ; Korrelationskoeffizient  $R^2 = 0.9528$ ). Demgegenüber zeigt die PM3-Methode keine verwertbare Regression (Geradengleichung:  $y = 0.3115x + 79.017$ ; Korrelationskoeffizient  $R^2 = 0.1834$ ).

Die spektroskopischen Untersuchungen (IR,  $^1\text{H}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR) zeigen, daß die Hydroxy-2-tetrazene ausgeprägte inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden. Im IR-Spektrum ist gut zu erkennen, daß bei höheren Konzentrationen die intermolekulare Assoziation dominiert. Bei zunehmender Verdünnung nimmt diese ab und die  $\nu_{\text{OH}}$ -Banden für intramolekulare bzw. freie  $\nu_{\text{OH}}$ -Schwingungen treten zum Vorschein. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestätigen diese Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularer Assoziation. Die gefundenen Assoziationsverschiebungen der Hydroxyethyl-2-tetrazene sind mit  $\Delta\delta(\text{OH})$ -Werten von 2.6 – 3.1 ppm ca. 1.0 – 1.5 ppm kleiner als die von Ethanol, das ausschließlich intermolekular assoziiert.

Die chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ -Amino-Wasserstoffatome der 2-Tetrazene ergeben zusätzlich, daß die effektiven Elektronegativitäten der terminalen Amino-Stickstoffatome deutlich höher ausfallen als die der korrespondierenden 1,1-disubstituierten Hydrazine. Dies sollte die Akzeptorfähigkeit der Amino-Stickstoffatome für Wasserstoffbrücken erhöhen, was auch die berechnete Energiedifferenz von ca.  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  zwischen den Modellkomplexen **I** und **II** bestätigt.

Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Daten zeigen, daß alle Stickstoffatome der Hydroxyalkyl-2-tetrazene an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, wobei diese wegen der hohen Konzentrationen vermutlich überwiegend vom intermolekularen Typ sein sollten. Die geringen  $\Delta\delta\text{-}^{15}\text{N}$ -Werte der Hydroxyalkyl- und ihrer korrespondierenden Methoxyalkyl-2-tetrazene zeigen, daß Wasserstoffbrücken zu der Tetrazeneinheit in eher geringem Umfang auftreten. Aus den Daten läßt sich dennoch eine Häufigkeitsverteilung von Amino- zu Azo-Wasserstoffbrücken von ca. 10 : 1 ermitteln. Dies entspricht einer Energiedifferenz zwischen diesen beiden Typen an Wasserstoffbrücken, die in etwa der berechneten Energiedifferenz von  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  entspricht.

Als Gesamtfazit läßt sich damit aus dieser Arbeit schließen, daß Hydroxyalkyl-2-tetrazene ein interessantes Assoziationsverhalten aus inter- und intramolekularen  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  und  $\text{O-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken zeigen. Die Kombination von theoretischen Modellen, insbesondere der B3LYP-Methode, mit experimentellen Methoden wie IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-, PE-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse ergibt wichtige Informationen über die Struktur und Dynamik von Wasserstoffbrücken zu Amino- und Azo-Stickstoffatomen, wie sie in der Natur von großer Bedeutung sind.

## **9 Experimenteller Teil**

### **9.1 Verwendete Geräte und Methoden**

#### **9.1.1 Kernresonanzspektren**

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren diente das Gerät XL-200 der Firma VARIAN mit einer Meßfrequenz von 200 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) bzw. 50.3 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR), sowie das Gerät BRUKER AVANCE DRX 500 mit einer Meßfrequenz von 500.13 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR), 125.76 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR) und 50.60 MHz ( $^{15}\text{N}$ -NMR). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt auf der  $\delta$ -Skala in ppm-Werten, als Bezug dient das entsprechende Lösungsmittelsignal. Als Lösungsmittel werden deuteriertes Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) oder perdeuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet.

Die Multiplizitäten der Signale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multiplett) und dd (Dublett vom Dublett) bezeichnet, die Angabe b steht für ein breites Signal. Kopplungskonstanten J sind in Hertz angegeben.

#### **9.1.2 Infrarotspektren**

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte mit dem FTIR-Spektrometer FTS 135 der Firma BIORAD. Die Bandenlage wird in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Die Intensitäten der Banden werden mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) bezeichnet. Als Schwingungen werden  $\nu$  (Streckschwingungen) und  $\delta$  (Deformationsschwingungen) aufgeführt.

#### **9.1.3 Massenspektren**

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer VG Prospec 3000 der Firma VISIONS gemessen. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß bei einer Anregungsenergie von 70 eV (EI, 70 eV). Die Zuführung der Proben erfolgte über ein Direkteinlaßsystem, aus dem diese bei einer Temperatur bis 200 °C und einem Druck von  $10^{-7}$  hPa verdampft wurden.

Die GC/MS-Analysen wurden mit dem analytischen Kapillarsäulen-Chromatographen HP 5890 Serie II der Firma HEWLETT-PACKARD durchgeführt, der mit einem Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ HP 5971A MSD der Firma HEWLETT-PACKARD gekoppelt ist.

#### **9.1.4 Röntgenstrukturanalysen**

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem SIEMENS P4- bzw. einem NICOLET R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer mit Unterstützung einer SILICON GRAPHICS INDIGO-Workstation durchgeführt. Die Bestimmung der Strukturparameter erfolgte durch direkte Methoden und unter Verwendung des Programms SHELXTL.<sup>[105]</sup>

#### **9.1.5 Elementaranalysen**

Für die C-, H-, N-Bestimmungen wurde der Analysator EA 1110 CHNS-O der Firma CARLO ERBA INSTRUMENTS verwendet.

#### **9.1.6 Schmelzpunkte**

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät 9100 von ELECTROTHMAL bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

#### **9.1.7 Quantenchemische Berechnungen**

Die semiempirischen Rechnungen nach PM3<sup>[25]</sup> wurden auf einer Workstation INDY der Firma SILICON GRAPHICS unter dem Betriebssystem IRIX Rel. 5.3 mit dem Programmpaket MOPAC 93<sup>[106]</sup> durchgeführt. Die HF/DFT-Rechnungen erfolgten auf einer IBM RS 6000 unter dem Betriebssystem AIX 4.3 mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98, Revision A.7.<sup>[107]</sup> Zur graphischen Darstellung der berechneten Moleküle und zur Bestimmung der Strukturparameter wurden die Programme PERGRA<sup>[108]</sup> und PC-MODEL 7<sup>[109]</sup> verwendet.

## 9.2 Synthese der Verbindungen

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und verwendeten Nitrosamine und Hydrazine sind krebserregend. Die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen müssen aus diesem Grund unbedingt eingehalten werden.

Alle Reaktionen wurden in unter Standardbedingungen absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

### 9.2.1 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (1)

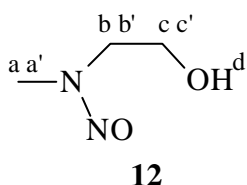
#### 9.2.1.1 1-Hydroxyethyl-1-methylnitrosamin (12)

In einem mit Argon belüfteten 500mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Trockenrohr, wurden 30.0 g (0.400 mol) N-Methyl-2-aminoethanol (**11**) in 250 mL Diethylether gelöst und anschließend mit 43.3 g (0.450 mol) *n*-Butylnitrit tropfenweise bei 0 °C versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und das gebildete Butanol entfernte man anschließend im Rotationsverdampfer bei einer maximalen Badtemperatur von 40 °C. Anschließend destillierte man das gelbe Rohprodukt im Hochvakuum.

Ausbeute: 37.7 g (0.364 mol)

91 % der Theorie

Siedepunkt: 105 °C / 0.04 hPa



Das Nitrosamin liegt in Form von syn- und anti-Isomeren (Verhältnis ca. 3 : 1) vor.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.07$  ppm (s, 3 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 3.30 - 3.60$  ppm (b, 1 H, H <sup>d</sup>),  
 $\delta = 3.7 - 3.8$  ppm (m, 4 H, H <sup>b', c'</sup>),



$\delta = 3.83$  ppm (s, 3 H, H <sup>a'</sup>),  
 $\delta = 3.91$  ppm (t, J = 6 Hz, 2 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 4.17$  ppm (t, J = 6 Hz, 2 H, H <sup>c</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 32.6$  ppm (a),  
 $\delta = 40.5$  ppm (a'),  
 $\delta = 47.9$  ppm (b'),  
 $\delta = 56.0$  ppm (b),  
 $\delta = 58.3$  ppm (c'),  
 $\delta = 60.0$  ppm (c).

IR (Film): 3385 cm<sup>-1</sup> s, v (O-H); 2941 cm<sup>-1</sup> s, 2878 cm<sup>-1</sup> s, v (C-H); 1437 cm<sup>-1</sup> m,  
 v (N=O); 1387 cm<sup>-1</sup> m,  $\delta$  (C-H); 1332 cm<sup>-1</sup> s,  $\delta$  (O-H).

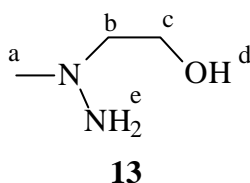
#### 9.2.1.2 1-Hydroxyethyl-1-methylhydrazin (13)

In einem mit Argon belüfteten 1000mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Blasenähler, wurden 11.4 g (0.300 mol) Lithiumaluminiumhydrid mit 200 mL absolutem Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und zunächst bis zum Sieden erhitzt. Anschließend ließ man die Suspension auf 50-55 °C abkühlen und tropfte dann bei dieser Temperatur langsam 26.0 g (0.250 mol) 1-Hydroxyethyl-1-methylnitrosamin (**12**), gelöst in 80 mL absolutem Tetrahydrofuran, hinzu. Man erhitze 2.5 h zum Sieden und hydrolysierte anschließend das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid mit einer Lösung aus 4.8 g Natriumhydroxid und 20 mL Wasser. Der entstandene Hydroxidniederschlag wurde abfiltriert, in 100 mL Tetrahydrofuran aufgenommen und erneut abfiltriert. Die vereinigten Filtrate trocknete man über Natriumsulfat, trennte das Trockenmittel ab und entfernte anschließend das Lösungsmittel bei einer maximalen Badtemperatur von 30 °C im Rotationsverdampfer. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Destillation über eine 20cm-Vigreux-Kolonnen im Hochvakuum gereinigt.

Ausbeute: 12.1 g (0.135 mol)

54 % der Theorie

Siedepunkt: 45-46 °C / 0.03 hPa



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.51$  ppm (s, 3 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 2.56$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 3.77$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 3.00 - 3.50$  ppm (b, 3 H, H <sup>d, e</sup>).

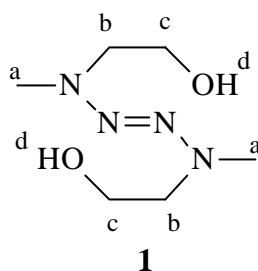
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.4$  ppm (a),  
 $\delta = 61.5$  ppm (b),  
 $\delta = 62.2$  ppm (c).

IR (Film):  $3312\text{ cm}^{-1}$  s, v (O-H,  $\text{NH}_2$ );  $2945\text{ cm}^{-1}$  s,  $2838\text{ cm}^{-1}$  s,  $2788\text{ cm}^{-1}$  m,  
v (C-H);  $1610\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ );  $1458\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  (C-H).

### 9.2.1.3 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (1)

In einem mit Argon belüfteten 100mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Blasenähler, wurden 3.15 g (35.0 mmol) 1-Hydroxyethyl-1-methylhydrazin (**13**) in 40 mL absolutem Diethylether gelöst. Zu der bei Raumtemperatur gerührten Lösung gab man in mehreren Portionen insgesamt 8.67 g (40.0 mmol) gelbes Quecksilber(II)oxid und ließ noch 1 h nachrühren. Quecksilber und Quecksilberoxid wurden abfiltriert und das Filtrat über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck. Das so erhaltene Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt. Als stationäre Phase diente neutrales Aluminiumoxid, als Mobilphase eine Mischung von Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 50 : 1.

Ausbeute: 1.38 g (7.8 mmol)  
45 % der Theorie



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.57$  ppm (s, 6 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 3.24$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 3.73$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 3.00 - 3.20$  ppm (b, 2 H, H <sup>d</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 38.4$  ppm (a),  
 $\delta = 61.5$  ppm (b),  
 $\delta = 62.2$  ppm (c).

IR (Film):  $3368\text{ cm}^{-1}$  s,  $\nu$  (O-H);  $2962\text{ cm}^{-1}$  s,  $2879\text{ cm}^{-1}$  s,  $\nu$  (C-H);  $1608\text{ cm}^{-1}$  w,  $\nu$  (N=N);  $1466\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  (C-H);  $1271\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (O-H);  $1040\text{ cm}^{-1}$  s,  $\nu$  (C-O).

MS:  $176\text{ [M}^+]$  (35),  $149\text{ [M}^+ - \text{HCN}]$  (8),  $145\text{ [M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}]$  (12),  
 $102\text{ [M}^+ - \text{CH}_2\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{N}]$  (20),  $116\text{ [M}^+ - 2\text{ (C}_2\text{H}_4\text{O)}]$  (38),  
 $56\text{ [C}_3\text{H}_6\text{N}^+]$  (26),  $45\text{ [C}_2\text{H}_5\text{O}^+]$  (25),  $44\text{ [C}_2\text{H}_6\text{N}^+]$  (100),  
 $28\text{ [N}_2^+]$  (22),  $15\text{ [CH}_3^+]$  (21).

MS (hochaufgelöst):  $m/z = 176.1254$  (ber.  $176.1273$ )

|                                                 |       |           |          |           |
|-------------------------------------------------|-------|-----------|----------|-----------|
| $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ : | ber.: | C 40.90 % | H 9.15 % | N 31.79 % |
| (176.22)                                        | gef.: | C 41.24 % | H 9.24 % | N 29.42 % |

## 9.2.2 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (2)

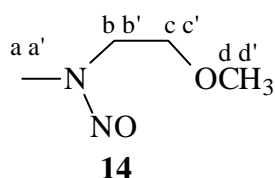
### 9.2.2.1 1-Methoxyethyl-1-methylnitrosamin (14)

In einem mit Argon belüfteten 1000mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Tieftemperaturthermometer und Blasenähler, wurden 18.2 g (0.175 mol) 1-Hydroxyethyl-1-methylnitrosamin (**12**) in 300 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit 35.5 g (0.250 mol) Iodmethan versetzt. Die Lösung kühlte man anschließend auf eine Temperatur von  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und gab 7.2 g (0.300 mol) Natriumhydrid auf einmal hinzu. Das Kühlbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren bis auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch 30 min. gerührt und überschüssiges Natriumhydrid mit 10 mL Wasser hydrolysiert. Das Tetrahydrofuran entfernte man im Rotationsverdampfer im Vakuum weitgehend und nahm den Rückstand in 100 mL Dichlormethan und 100 mL Wasser auf. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige noch zweimal mit je 75 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Natriumsulfat, filtrierte und entfernte im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 18.5 g (0.215 mol)

86 % der Theorie

Siedepunkt:  $90 - 92\text{ }^{\circ}\text{C}$  / 18 hPa



Das Nitrosamin liegt in Form von syn- und anti-Isomeren (Verhältnis ca. 1.5 : 1) vor.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.06\text{ ppm}$  (s, 3 H, H<sup>a</sup>),  
 $\delta = 3.24\text{ ppm}$  (s, 3 H, H<sup>a'</sup>),  
 $\delta = 3.31\text{ ppm}$  (s, 3 H, H<sup>d</sup>),  
 $\delta = 3.43\text{ ppm}$  (t,  $J = 5\text{ Hz}$ , 2 H, H<sup>b</sup>),  
 $\delta = 3.70 - 3.75\text{ ppm}$  (m, 4 H, H<sup>b, c'</sup>),  
 $\delta = 3.78\text{ ppm}$  (s, 3 H, H<sup>d'</sup>),  
 $\delta = 4.26\text{ ppm}$  (t,  $J = 5\text{ Hz}$ , 2H, H<sup>c</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.3$  ppm (a),  
 $\delta = 40.4$  ppm (a'),  
 $\delta = 44.9$  ppm (b'),  
 $\delta = 53.2$  ppm (b),  
 $\delta = 58.6$  ppm (c'),  
 $\delta = 58.7$  ppm (c),  
 $\delta = 68.7$  ppm (d'),  
 $\delta = 70.6$  ppm (d).

IR (Film):  $2986\text{ cm}^{-1}$  s,  $2930\text{ cm}^{-1}$  s,  $2894\text{ cm}^{-1}$  s,  $2831\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1457\text{ cm}^{-1}$  s, v (N=O);  $1380\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (C-H);  $1127\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

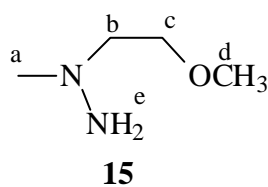
### 9.2.2.2 1-Methoxyethyl-1-methylhydrazin (15)

Durchführung analog 9.2.1.2.

Ansatz: 17.7 g (0.150 mol) 1-Methoxyethyl-1-methylnitrosamin (**14**),  
 7.6 g (0.200 mol) Lithiumaluminiumhydrid,  
 250 mL Tetrahydrofuran.

Ausbeute: 7.70 g (0.074 mol)  
 49 % der Theorie

Siedepunkt:  $55\text{ }^\circ\text{C}$  / 30 hPa



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.43$  ppm (s, 3 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 2.55$  ppm (t, J = 5 Hz, 2 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 2.90$  ppm (b, 2 H, H <sup>e</sup>),  
 $\delta = 3.28$  ppm (s, 3 H, H <sup>d</sup>),  
 $\delta = 3.48$  ppm (t, J = 5 Hz, 2H, H <sup>c</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.3$  ppm (a),  
 $\delta = 58.7$  ppm (d),  
 $\delta = 61.8$  ppm (b),  
 $\delta = 70.6$  ppm (c).

IR (Film):  $3327\text{ cm}^{-1}$  s, v ( $\text{NH}_2$ );  $2944\text{ cm}^{-1}$  s,  $2882\text{ cm}^{-1}$  s,  $2835\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  
 $1604\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ );  $1459\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  (C-H);  $1127\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

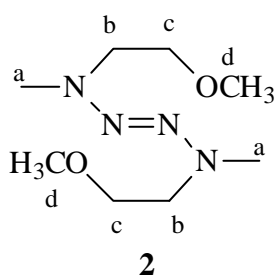
### 9.2.2.3 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-dimethyl-2-tetrazen (2)

Durchführung analog 9.2.1.3. Nach dem Entfernen des Diethylethers wurde das Rohprodukt im Hochvakuum destilliert.

Ansatz: 2.60 g (25.0 mmol) 1-(Methoxyethyl)-1-methylhydrazin (**15**),  
 6.50 g (30.0 mmol) gelbes Quecksilber(II)oxid,  
 40 mL Diethylether.

Ausbeute: 1.77 g (8.7 mmol)  
 69 % der Theorie

Siedepunkt:  $75\text{ }^\circ\text{C}$  / 0.02 hPa



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.75$  ppm (s, 6 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 3.27$  ppm (s, 6 H, H <sup>d</sup>),  
 $\delta = 3.30$  ppm (t, J = 5 Hz, 4 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 3.50$  ppm (t, J = 5 Hz, 4 H, H <sup>c</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 38.2$  ppm (a),  
 $\delta = 54.6$  ppm (b),  
 $\delta = 58.6$  ppm (d),  
 $\delta = 70.4$  ppm (c).

IR (Film):  $2963\text{ cm}^{-1}$  s,  $2917\text{ cm}^{-1}$  s,  $2877\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1601\text{ cm}^{-1}$  w,  
v (N=N);  $1464\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  (C-H);  $1121\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

MS:  $204\text{ [M}^+]$  (48),  $176\text{ [M}^+ - \text{N}_2]$  (4),  $159\text{ [M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$  (22),  
 $131\text{ [M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}]$  (8),  $116\text{ [M}^+ - 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]$  (38),  $73\text{ [C}_3\text{H}_7\text{NO}^+]$   
(12),  $56\text{ [C}_3\text{H}_6\text{N}^+]$  (26),  $45\text{ [C}_2\text{H}_5\text{O}^+]$  (100),  $44\text{ [C}_2\text{H}_6\text{N}^+]$  (55),  
 $28\text{ [N}_2^+]$  (22).

MS (hochaufgelöst):  $m/z = 204.1578$  (ber. 204.1586)

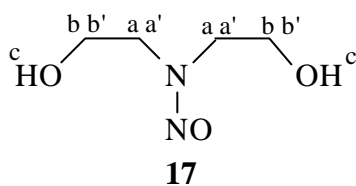
|                                                 |       |           |          |           |
|-------------------------------------------------|-------|-----------|----------|-----------|
| $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ : | ber.: | C 47.04 % | H 9.87 % | N 27.43 % |
| (204.27)                                        | gef.: | C 46.56 % | H 9.90 % | N 26.91 % |

### 9.2.3 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (3)

#### 9.2.3.1 1,1-Dihydroxyethylnitrosamin (17)

In einem 500mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Tropftrichter, wurden 42.1 g (0.400 mol) Diethanolamin (**16**) in 200 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und bei 0 °C tropfenweise mit 51.6 g (0.500 mol) *n*-Butylnitrit versetzt. Danach ließ man die Lösung 5 h bei Raumtemperatur rühren, erwärmte dann auf 40 °C und rührte bei dieser Temperatur weitere 36 h. Das Tetrahydrofuran und das gebildete *n*-Butanol wurden im Vakuum im Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt rührte man anschließend noch 6 h bei 80 °C und 0.1 hPa, um Reste von *n*-Butanol zu entfernen.

Ausbeute: 52.0 g (0.388 mol)  
97 % der Theorie



Das Nitrosamin liegt in Form von syn- und anti-Isomeren (Verhältnis 1 : 1) vor.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 3.45$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ),  
 $\delta = 3.60 - 3.80$  ppm (m, 8 H,  $\text{H}^{\text{b, b'}}$ ),  
 $\delta = 4.18$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H,  $\text{H}^{\text{a'}}$ ),  
 $\delta = 4.60 - 5.20$  ppm (b, 4 H,  $\text{H}^{\text{c}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 46.4$  ppm (a),  
 $\delta = 54.9$  ppm (a'),  
 $\delta = 56.7$  ppm (b),  
 $\delta = 58.7$  ppm (b').

IR (Film):  $3381\text{ cm}^{-1}$  s, v (O-H);  $2945\text{ cm}^{-1}$  s,  $2878\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1440\text{ cm}^{-1}$  w, v (N=O);  $1386\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  (C-H);  $1335\text{ cm}^{-1}$  s;  $1120\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

### 9.2.3.2 1,1-Dihydroxyethylhydrazin (18)

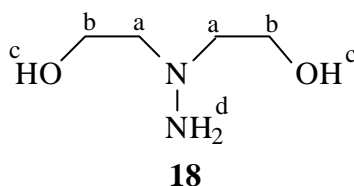
Durchführung analog 9.2.1.2.

Ansatz: 26.8 g (0.200 mol) 1,1-Dihydroxyethylnitrosamin (**17**),  
 11.5 g (0.300 mol) Lithiumaluminiumhydrid,  
 250 mL Tetrahydrofuran.

Ausbeute: 3.7 g (0.031 mol)  
 15 % der Theorie

Siedepunkt:  $90\text{ }^{\circ}\text{C} / 7 \cdot 10^{-4}\text{ hPa}$





$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.62$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 3.64$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 3.8 - 5.0$  ppm (b, 4 H, H <sup>c, d</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 59.9$  ppm (a),  
 $\delta = 62.6$  ppm (b).

IR (Film):  $3400\text{ cm}^{-1}$  m, v (O-H);  $3343\text{ cm}^{-1}$  m, v ( $\text{NH}_2$ );  $2927\text{ cm}^{-1}$  s,  $2879\text{ cm}^{-1}$  s,  
 $2816\text{ cm}^{-1}$  , v (C-H);  $1608\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ );  $1458\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  (C-H);  
 $1118\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

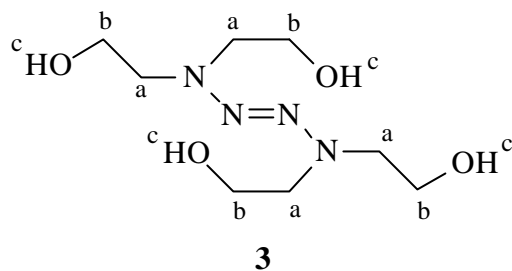
### 9.2.3.3 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (3)

Durchführung analog 9.2.1.3. Nach dem Entfernen des Tetrahydrofurans wurde das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Als stationäre Phase diente neutrales Aluminiumoxid, als Mobilphase eine Mischung von Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 50 : 1. Das so erhaltene Produkt erstarrte bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zu einem leicht gelblichen Feststoff. Dreifache Umkristallisation aus einer Mischung von Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 20 : 3 ergab farblose Kristalle.

Ansatz: 4.33 g (36.0 mmol) 1,1-Dihydroxyethylhydrazin (**18**),  
 10.83 g (50.0 mmol) gelbes Quecksilber(II)oxid,  
 50 mL THF (absolut).

Ausbeute: 0.78 g (3.3 mmol)  
 18 % der Theorie

Schmelzpunkt:  $68-70\text{ }^\circ\text{C}$



$^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 3.23$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 8 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 3.47$  ppm (q,  $J = 5$  Hz, 8 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 4.53$  ppm (t,  $J = 6$  Hz, 4 H, H <sup>c</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 54.8$  ppm (a),  
 $\delta = 58.9$  ppm (b).

IR (KBr):  $3301\text{ cm}^{-1}$  s, v (O-H);  $2925\text{ cm}^{-1}$  s,  $2881\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  
 $1455\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (C-H);  $1332\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (O-H);  $1139\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

MS:  $236\text{ [M}^+]$  (48),  $104\text{ [C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_2^+]$  (7),  $74\text{ [C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2^+ - \text{CH}_3\text{O}]$  (97),  
 $56\text{ [C}_3\text{H}_6\text{N}^+]$  (100),  $45\text{ [C}_2\text{H}_5\text{O}^+]$  (51),  $30\text{ [CH}_2\text{NH}_2^+]$  (55),  
 $28\text{ [N}_2^+]$  (32).

|                                                 |       |           |          |           |
|-------------------------------------------------|-------|-----------|----------|-----------|
| $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ : | ber.: | C 40.67 % | H 8.53 % | N 23.71 % |
| (236.27)                                        | gef.: | C 40.62 % | H 8.77 % | N 23.99 % |

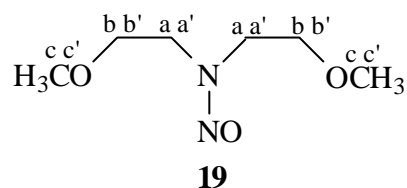
## 9.2.4 1,1,4,4-Tetrakis(methoxyethyl)-2-tetrazen (4)

### 9.2.4.1 1,1-Dimethoxyethylnitrosamin (19)

Durchführung analog 9.2.2.1. Nach dem Entfernen des Dichlormethans wurde das Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

Ansatz: 26.8 g (0.200 mol) 1,1-Dihydroxyethylnitrosamin (**17**),  
 71.0 g (0.500 mol) Iodmethan,  
 14.4 g (0.600 mol) Natriumhydrid,  
 400 mL Tetrahydrofuran (absolut).

Ausbeute: 30.3 g (0.189 mol)  
 95 % der Theorie



Das Nitrosamin liegt in Form von syn- und anti-Isomeren (Verhältnis 1 : 1) vor.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.25$  ppm (s, 6 H, H  $^c$ ),  
 $\delta = 3.32$  ppm (s, 6 H, H  $^{c'}$ ),  
 $\delta = 3.40$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H  $^a$ ),  
 $\delta = 3.68$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H  $^b$ ),  
 $\delta = 3.81$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H  $^{b'}$ ),  
 $\delta = 4.32$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2H, H  $^{a'}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 44.5$  ppm (a),  
 $\delta = 52.9$  ppm (a'),  
 $\delta = 58.7$  ppm (c'),  
 $\delta = 58.8$  ppm (c),  
 $\delta = 68.8$  ppm (b),  
 $\delta = 70.7$  ppm (b').

IR (Film):  $2986\text{ cm}^{-1}$  s,  $2933\text{ cm}^{-1}$  s,  $2895\text{ cm}^{-1}$  s,  $2830\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1454\text{ cm}^{-1}$  s, v (N=O);  $1357\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (C-H);  $1119\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

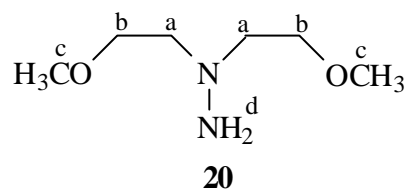
### 9.2.4.2 1,1-Dimethoxyethylhydrazin (20)

Durchführung analog 9.2.1.2.

Ansatz: 29.6 g (0.200 mol) 1,1-Dimethoxyethylnitrosamin (**19**),  
11.5 g (0.300 mol) Lithiumaluminiumhydrid,  
250 mL Tetrahydrofuran.

Ausbeute: 13.1 g (0.089 mol)  
44 % der Theorie

Siedepunkt: 50-53 °C /  $1 \cdot 10^{-3}$  hPa



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.69$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 2.8 - 3.1$  ppm (b, 2 H, H <sup>d</sup>),  
 $\delta = 3.28$  ppm (s, 6 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 3.53$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H <sup>b</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 58.8$  ppm (c),  
 $\delta = 60.7$  ppm (a),  
 $\delta = 70.8$  ppm (b).

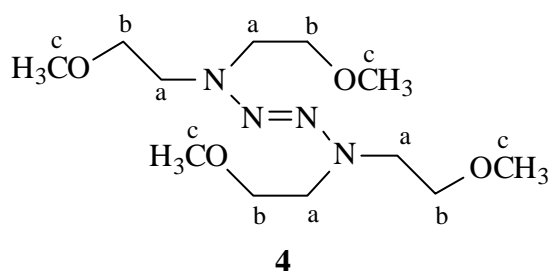
IR (Film):  $3344\text{ cm}^{-1}$  m, v ( $\text{NH}_2$ );  $2977\text{ cm}^{-1}$  s,  $2926\text{ cm}^{-1}$  s,  $2877\text{ cm}^{-1}$  s,  
 $2815\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1607\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ );  $1458\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  (C-H);  
 $1119\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

### 9.2.4.3 1,1,4,4-Tetrakis(methoxyethyl)-2-tetrazen (4)

Durchführung analog 9.2.1.3. Nach dem Entfernen des Tetrahydrofurans wurde das Rohprodukt chromatographisch gereinigt. Als stationäre Phase diente neutrales Aluminiumoxid, als Mobilphase eine Mischung von Hexan und Ethylacetat im Verhältnis 5 : 2.

Ansatz: 5.20 g (35.0 mmol) 1,1-Dimethoxyethylhydrazin (**20**),  
10.83 g (50.0 mmol) gelbes Quecksilber(II)oxid,  
50 mL THF.

Ausbeute: 3.52 g (12.0 mmol)  
69 % der Theorie



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.30$  ppm (s, 12 H,  $\text{H}^c$ ),  
 $\delta = 3.43$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 8 H,  $\text{H}^a$ ),  
 $\delta = 3.50$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 8 H,  $\text{H}^b$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.2$  ppm (a),  
 $\delta = 58.7$  ppm (c),  
 $\delta = 70.5$  ppm (b).

IR (Film):  $2977\text{ cm}^{-1}$  s,  $2923\text{ cm}^{-1}$  s,  $2888\text{ cm}^{-1}$  s,  $2815\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  
 $1577\text{ cm}^{-1}$  w, v (N=N);  $1460\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (C-H);  $1119\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

MS: 292 [M<sup>+</sup>] (12), 88 [C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>NO<sup>+</sup>] (14), 45 [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>] (100),  
31 [CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] (9), 29 [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>] (16), 28 [N<sub>2</sub><sup>+</sup>] (7), 15 [CH<sub>3</sub><sup>+</sup>] (7).

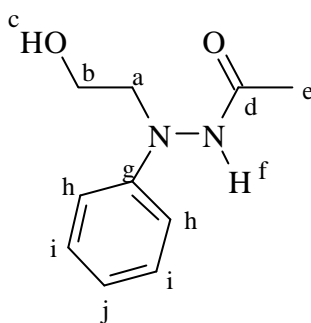
|                                                                 |       |           |          |           |
|-----------------------------------------------------------------|-------|-----------|----------|-----------|
| C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> : | ber.: | C 49.30 % | H 9.65 % | N 19.16 % |
| (292.38)                                                        | gef.: | C 48.04 % | H 9.26 % | N 17.54 % |

## 9.2.5 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (5)

### 9.2.5.1 1-Acetyl-2-hydroxyethyl-2-phenylhydrazin (22)<sup>[80]</sup>

In einem mit Argon belüfteten 1000mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Trockenrohr, wurden 100.0 g (0.667 mol) Acetyl-2-phenylhydrazin (**21**) und 96.0 g (0.736 mol) N-Ethyldiisopropylamin in 400 mL Toluol gelöst. Zu der Lösung gab man 92.0 g (0.736 mol) 2-Bromethanol und erhitze unter Argon anschließend 48 h zum Sieden. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 500 mL Dichlormethan und 250 mL Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Man separierte die Phasen und extrahierte die wäßrige Phase noch zweimal mit je 100 mL Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wusch man dreimal mit 200 mL Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, filtrierte vom Trockenmittel ab und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60, als Mobilphase eine Mischung von Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 9 : 1.

Ausbeute: 38.6 g (0.199 mol)  
30 % der Theorie (Lit<sup>[80]</sup>: 32 %)

**22**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.98$  ppm (s, 3 H,  $\text{H}^{\text{e}}$ ),  
 $\delta = 3.10 - 3.50$  ppm (b, 2 H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ),  
 $\delta = 3.50 - 4.0$  ppm (b, 3 H,  $\text{H}^{\text{b, f}}$ ),  
 $\delta = 4.20 - 4.30$  ppm (b, 1 H,  $\text{H}^{\text{c}}$ ),  
 $\delta = 6.70 - 7.00$  ppm (m, 3 H,  $\text{H}^{\text{h, j}}$ ),  
 $\delta = 7.10 - 7.30$  ppm (m, 2 H,  $\text{H}^{\text{i}}$ ),

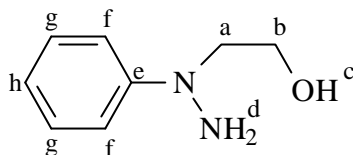
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.5$  ppm (e),  
 $\delta = 55.4$  ppm (b),  
 $\delta = 58.9$  ppm (a),  
 $\delta = 113.3$  ppm (h),  
 $\delta = 120.0$  ppm (j),  
 $\delta = 129.2$  ppm (i),  
 $\delta = 148.0$  ppm (g),  
 $\delta = 171.3$  ppm (d).

### 9.2.5.2 1-Hydroxyethyl-1-phenylhydrazin (23)<sup>[80]</sup>

In einem 500mL-Dreihalskolben wurden 38.6 g (0.199 mol) 1-Acetyl-2-hydroxyethyl-2-phenylhydrazin (**22**) zusammen mit 150 mL 6 N Salzsäure 2 h unter Argon zum Sieden erhitzt. Man kühlte anschließend die Lösung im Eisbad und stellte mit ca. 200 mL 6 N KOH-Lösung alkalisch. Die Lösung wurde fünfmal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des

Trockenmittels entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum im Rotationsverdampfer und reinigte das Rohprodukt chromatographisch. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60, als Mobilphase Diethylether.

Ausbeute: 22.0 g (0.145 mol)  
73 % der Theorie (Lit<sup>[80]</sup>: 95 %)



**23**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.44 ppm (t, J = 5 Hz, 2 H, H<sup>a</sup>),  
 $\delta$  = 3.60 – 3.90 ppm (b, 3 H, H<sup>c, d</sup>),  
 $\delta$  = 3.95 ppm (t, J = 5 Hz, 2 H, H<sup>b</sup>),  
 $\delta$  = 6.80 – 7.00 ppm (m, 3 H, H<sup>f, h</sup>),  
 $\delta$  = 7.20 – 7.4 ppm (m, 2 H, H<sup>g</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 56.4 ppm (b),  
 $\delta$  = 61.2 ppm (a),  
 $\delta$  = 113.3 ppm (f),  
 $\delta$  = 119.2 ppm (h),  
 $\delta$  = 129.1 ppm (g),  
 $\delta$  = 152.1 ppm (e).

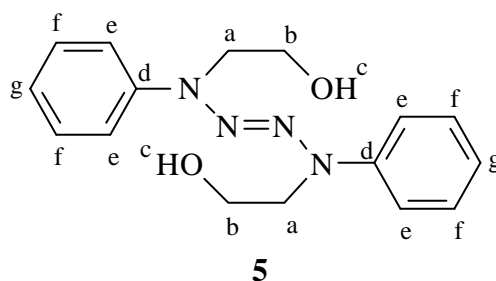
IR (Film): 3330 cm<sup>-1</sup> s, v (O-H, NH<sub>2</sub>); 3059 cm<sup>-1</sup> s, v (Ar-H); 2940 cm<sup>-1</sup> s,  
2878 cm<sup>-1</sup> s, v (C-H); 1600 cm<sup>-1</sup> m,  $\delta$  (NH<sub>2</sub>); 1460 cm<sup>-1</sup> m,  $\delta$  (C-H).



### 9.2.5.3 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (5)

In einem mit Argon belüfteten 100mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Blasenähler, wurden 4.48 g (30.0 mmol) 1-Hydroxyethyl-1-phenylhydrazin (**23**) in 50 mL Methanol gelöst. Zu der gerührten Lösung gab man 10.82 g (50.0 mmol) gelbes Quecksilber(II)oxid. Man wartete das Ende der exothermen Reaktion ab und erhitze dann noch für 1 h auf 60 °C. Die Suspension wurde heiß abgenutscht und der Rückstand mit wenig 60 °C warmen Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden bei 60 °C im Rotationsverdampfer im Vakuum soweit eingengt, bis erste Kristalle ausfielen. Diese löste man wieder durch Zugabe von etwas Methanol und kühlte dann über Nacht bei –18 °C. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge und anschließendes Kühlen auf –18 °C gewann man weitere Kristallfraktionen, die vereinigt und aus heißem Methanol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 1.89 g (6.3 mmol)  
42 % der Theorie  
Schmelzpunkt: 133 - 134 °C, Zersetzung



<sup>1</sup>H-NMR (DMSO):  $\delta = 3.67$  ppm (q,  $J = 6$  Hz, 4 H, H<sup>b</sup>),  
 $\delta = 4.12$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H<sup>a</sup>),  
 $\delta = 4.92$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H<sup>c</sup>),  
 $\delta = 6.85 - 6.95$  ppm (m, 2 H, H<sup>g</sup>),  
 $\delta = 7.25 - 7.40$  ppm (m, 8 H, H<sup>e, f</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO):  $\delta = 48.3$  ppm (a),  
 $\delta = 56.4$  ppm (b),  
 $\delta = 114.2$  ppm (e),  
 $\delta = 120.3$  ppm (g),  
 $\delta = 129.1$  ppm (f),  
 $\delta = 145.6$  ppm (d).

IR (KBr)  $3269\text{ cm}^{-1}$  s, v (O-H);  $3056\text{ cm}^{-1}$  s,  $3040\text{ cm}^{-1}$  s, v (Ar-H);  $2955\text{ cm}^{-1}$  s,  
 $2909\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1592\text{ cm}^{-1}$  s, v (C=C);  $1494\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  (C-H);  
 $1285\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (O-H);  $1037\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

MS:  $300\text{ [M}^+]$  (9),  $272\text{ [M}^+ - \text{N}_2]$  (6),  $241\text{ [M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3\text{O}]$  (5),  
 $137\text{ [C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}^+]$  (11),  $106\text{ [C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2^+]$  (100),  
 $77\text{ [C}_6\text{H}_5^+]$  (24),  $51\text{ [C}_4\text{H}_3^+]$  (6),  $28\text{ [N}_2^+]$  (8).

|                                                    |       |           |          |           |
|----------------------------------------------------|-------|-----------|----------|-----------|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ : | ber.: | C 63.98 % | H 6.71 % | N 18.65 % |
| (300.36)                                           | gef.: | C 63.87 % | H 7.00 % | N 18.56 % |

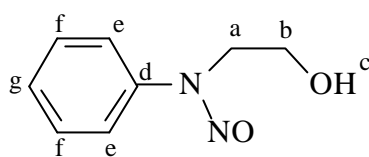
## 9.2.6 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (6)

### 9.2.6.1 N-Nitroso-N-(hydroxyethyl)anilin (25)<sup>[77]</sup>

Durchführung analog 9.2.1.1. Nach dem Entfernen des Diethylethers und des *n*-Butanols wurde das Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

Ansatz: 54.8 g (0.400 mol) N-(Hydroxyethyl)anilin (**24**),  
 43.3 g (0.450 mol) *n*-Butylnitrit,  
 250 mL Diethylether.

Ausbeute: 65.1 g (0.390 mol)  
 98 % der Theorie

**25**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.72$  ppm (b, 1 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 3.77$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 4.17$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 7.35 - 7.50$  ppm (m, 3 H, H <sup>e, g</sup>),  
 $\delta = 7.55 - 7.70$  ppm (m, 2 H, H <sup>f</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 47.9$  ppm (b),  
 $\delta = 58.8$  ppm (a),  
 $\delta = 120.4$  ppm (e),  
 $\delta = 127.7$  ppm (g),  
 $\delta = 129.5$  ppm (f),  
 $\delta = 142.0$  ppm (d).

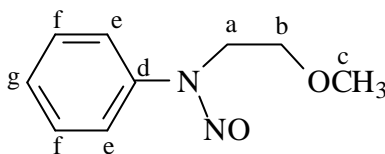
IR (Film):  $3422\text{ cm}^{-1}$  s, v (O-H);  $3067\text{ cm}^{-1}$  m, v (Ar-H);  $2945\text{ cm}^{-1}$  s,  $2885\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1596\text{ cm}^{-1}$  s, v (C=C);  $1450\text{ cm}^{-1}$  s, v (N=O);  $1076\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

#### 9.2.6.2 N-Nitroso-N-(methoxyethyl)anilin (26)

Durchführung analog 9.2.2.1. Nach dem Entfernen des Dichlormethans wurde das Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

Ansatz: 41.5 g (0.250 mol) N-Nitroso-N-(hydroxyethyl)anilin (**25**),  
 42.6 g (0.300 mol) Iodmethan,  
 7.2 g (0.300 mol) Natriumhydrid,  
 400 mL Tetrahydrofuran.

Ausbeute: 42.6 g (0.236 mol)  
95 % der Theorie

**26**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.28$  ppm (s, 3 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 3.53$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 4.17$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 7.3 - 7.5$  ppm (m, 3 H, H <sup>e, g</sup>),  
 $\delta = 7.6 - 7.7$  ppm (m, 2H, H <sup>f</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.4$  ppm (b),  
 $\delta = 58.8$  ppm (c),  
 $\delta = 68.3$  ppm (a),  
 $\delta = 120.3$  ppm (e),  
 $\delta = 127.3$  ppm (g),  
 $\delta = 129.3$  ppm (f),  
 $\delta = 142.2$  ppm (d).

IR (Film):  $3060\text{ cm}^{-1}$  m,  $3019\text{ cm}^{-1}$  m, v (Ar-H);  $2986\text{ cm}^{-1}$  s,  $2894\text{ cm}^{-1}$  s,  
 $2831\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1592\text{ cm}^{-1}$  s, v (C=C);  $1457\text{ cm}^{-1}$  s, v (N=O);  
 $1380\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (C-H);  $1127\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

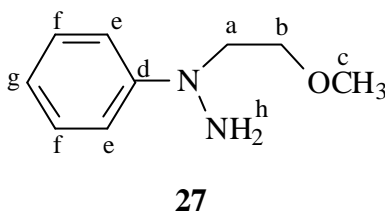
### 9.2.6.3 1-(Methoxyethyl)-1-phenylhydrazin (27)

Durchführung analog 9.2.1.2. Nach der Destillation befanden sich noch ca. 20 % unerwünschtes Nebenprodukt im Destillat, so daß eine zweite fraktionierende Destillation nötig war.

Ansatz: 44.2 g (0.245 mol) 1-(Methoxyethyl)-1-phenylnitrosamin (**26**),  
9.5 g (0.250 mol) Lithiumaluminiumhydrid,  
300 mL Tetrahydrofuran.

Ausbeute: 13.82 g (0.083 mol)  
34 % der Theorie

Siedepunkt: 98 - 102 °C /  $6 \cdot 10^{-5}$  hPa



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.36$  ppm (s, 3 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 3.61$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 3.68$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 3.7 - 3.9$  ppm (b, 2 H, H <sup>h</sup>),  
 $\delta = 6.78$  ppm (t,  $J = 7$  Hz, 1 H, H <sup>g</sup>),  
 $\delta = 6.99$  ppm (d,  $J = 8$  Hz, 2 H, H <sup>e</sup>),  
 $\delta = 7.25$  ppm (t,  $J = 8$  Hz, 2 H, H <sup>f</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.1$  ppm (b),  
 $\delta = 58.9$  ppm (c),  
 $\delta = 70.5$  ppm (a),  
 $\delta = 112.9$  ppm (e),  
 $\delta = 117.9$  ppm (g),  
 $\delta = 128.9$  ppm (f),  
 $\delta = 151.3$  ppm (d).

IR (Film):  $3340\text{ cm}^{-1}$  s, v ( $\text{NH}_2$ );  $3059\text{ cm}^{-1}$  m,  $3021\text{ cm}^{-1}$  m, v (Ar-H);  $2928\text{ cm}^{-1}$  s,  
 $2880\text{ cm}^{-1}$  s,  $2830\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1597\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ );  $1497\text{ cm}^{-1}$  s,  
v (C=C);  $1452\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  (C-H);  $1117\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

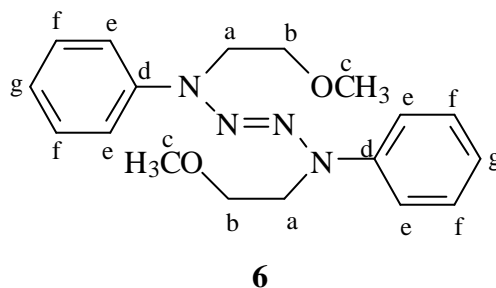
#### 9.2.6.4 1,4-Bis(methoxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (6)

In einem mit Argon belüfteten 100mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und Blasenähler, wurden 4.99 g (30.0 mmol) 1-(Methoxymethyl)1-phenylhydrazin (**27**) in 40 mL Diethylether gelöst und mit 8.66 g (40.0 mmol) gelbem Quecksilber(II)oxid versetzt. Man erhitzte 2 h zum Sieden, filtrierte heiß ab und wusch den Quecksilber- /Quecksilberoxid-rückstand mit Chloroform. Die vereinigten organischen Filtrate wurden über Kaliumcarbonat getrocknet, abfiltriert und die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Den ausgefallenen Feststoff kristallisierte man aus Diethylether um. Es entstanden sehr feine, gelbliche Nadeln.

Ausbeute: 2.41 g (7.3 mmol)

49 % der Theorie

Schmelzpunkt: 107 °C



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.39$  ppm (s, 6 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 3.71$  ppm (t,  $J = 6$  Hz, 4 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 4.26$  ppm (t,  $J = 6$  Hz, 4 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 6.9 - 7.0$  ppm (m, 2 H, H <sup>g</sup>),  
 $\delta = 7.2 - 7.4$  ppm (m, 8 H, H <sup>e, f</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.6$  ppm (b),  
 $\delta = 59.1$  ppm (c),  
 $\delta = 68.4$  ppm (a),  
 $\delta = 114.7$  ppm (e),  
 $\delta = 120.7$  ppm (g),  
 $\delta = 129.1$  ppm (f),  
 $\delta = 145.9$  ppm (d).

IR (KBr):  $3057\text{ cm}^{-1}$  s,  $3040\text{ cm}^{-1}$  m, v (Ar-H);  $2978\text{ cm}^{-1}$  s,  $2933\text{ cm}^{-1}$  s,  
 $2898\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1594\text{ cm}^{-1}$  s, v (C=C);  $1491\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (C-H);  
 $1037\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

MS:  $328\text{ [M}^+]$  (23),  $300\text{ [M}^+ - \text{N}_2]$  (3),  $255\text{ [M}^+ - \text{N}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$  (3),  $151$   
 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3^+]$  (7),  $150\text{ [C}_6\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3^+]$  (9),  $106$   
 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$  (36),  $77\text{ [C}_6\text{H}_5^+]$  (22),  $45\text{ [C}_2\text{H}_5\text{O}^+]$  (100),  
 $28\text{ [N}_2^+]$  (6).

|                                                    |       |           |          |           |
|----------------------------------------------------|-------|-----------|----------|-----------|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ : | ber.: | C 65.83 % | H 7.37 % | N 17.06 % |
| (328.41)                                           | gef.: | C 66.07 % | H 7.27 % | N 17.10 % |

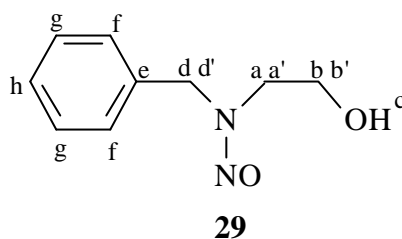
## 9.2.6 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (7)

### 9.2.6.1 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)nitrosamin (29)

Durchführung analog 9.2.1.1. Statt Diethylether diente Chloroform als Lösungsmittel. Nach dem Zutropfen des *n*-Butylnitrits ließ man 72 h bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  rühren. Das Chloroform und das *n*-Butanol wurden entfernt und das Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

Ansatz: 60.5 g (0.400 mol) N-Benzyl-2-aminoethanol (**28**),  
 43.3 g (0.450 mol) *n*-Butylnitrit,  
 250 mL Chloroform.

Ausbeute: 72.7 g (0.400 mol)  
 100 % der Theorie



Das Nitrosamin liegt in Form von syn- und anti-Isomeren (Verhältnis ca. 3 : 1) vor.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.72$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ),  
 $\delta = 3.18$  ppm (b, 3 H,  $\text{H}^{\text{c, d'}}$ ),  
 $\delta = 3.55$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{\text{a'}}$ ),  
 $\delta = 3.62$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{\text{b'}}$ ),  
 $\delta = 3.75$  ppm (s, 2 H,  $\text{H}^{\text{d}}$ ),  
 $\delta = 4.13$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{\text{b'}}$ ),  
 $\delta = 7.0 - 7.5$  ppm (m, 5 H,  $\text{H}^{\text{f, g, h}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.0$  ppm (d),  
 $\delta = 47.3$  ppm ( $\text{d'}$ ),  
 $\delta = 53.7$  ppm (a),  
 $\delta = 57.3$  ppm ( $\text{a'}$ ),  
 $\delta = 59.0$  ppm ( $\text{b'}$ ),  
 $\delta = 59.0$  ppm (b),  
 $\delta = 127.8$  ppm (f),  
 $\delta = 128.1$  ppm ( $\text{f'}$ ),  
 $\delta = 128.2$  ppm ( $\text{h'}$ ),  
 $\delta = 128.5$  ppm (h),  
 $\delta = 128.8$  ppm ( $\text{g'}$ ),



$\delta = 128.9$  ppm (g),  
 $\delta = 134.8$  ppm (e),  
 $\delta = 135.0$  ppm (e').

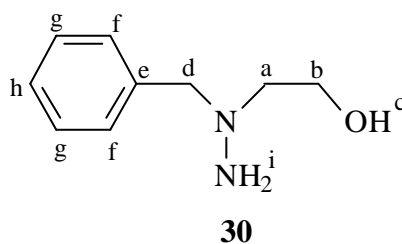
IR (Film):  $3401\text{ cm}^{-1}$  s, v (O-H);  $3065\text{ cm}^{-1}$  m,  $3032\text{ cm}^{-1}$  m, v (Ar-H);  $2943\text{ cm}^{-1}$  m,  $2884\text{ cm}^{-1}$  m, v (C-H);  $1451\text{ cm}^{-1}$  s, v (N=O);  $1341\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (O-H) .

### 9.2.6.2 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)hydrazin (30)

Durchführung analog 9.2.1.2. Nach Entfernen des Lösungsmittel war das Rohprodukt ausreichend für die weitere Umsetzung angereichert.

Ansatz: 36.0 g (0.200 mol) 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)nitrosamin (**29**),  
 9.5 g (0.250 mol) Lithiumaluminiumhydrid,  
 300 mL Tetrahydrofuran.

Ausbeute: 26.8 g (0.161 mol)  
 81 % der Theorie



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.69$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{\text{a}}$ ),  
 $\delta = 2.8 - 3.1$  ppm (b, 3 H,  $\text{H}^{\text{c, i}}$ ),  
 $\delta = 3.68$  ppm (s, 2 H,  $\text{H}^{\text{d}}$ ),  
 $\delta = 3.82$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H,  $\text{H}^{\text{b}}$ ),  
 $\delta = 7.2 - 7.4$  ppm (m, 5 H,  $\text{H}^{\text{f, g, h}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 59.6$  ppm (b),  
 $\delta = 62.4$  ppm (a),  
 $\delta = 68.1$  ppm (d),  
 $\delta = 127.6$  ppm (h),  
 $\delta = 128.6$  ppm (f),  
 $\delta = 129.2$  ppm (g),  
 $\delta = 136.6$  ppm (e).

IR (Film):  $3327\text{ cm}^{-1}$  s, v (O-H,  $\text{NH}_2$ );  $3062\text{ cm}^{-1}$  s,  $3028\text{ cm}^{-1}$  s, v (Ar-H);  
 $2940\text{ cm}^{-1}$  s,  $2822\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1602\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ );  $1453\text{ cm}^{-1}$  s,  
 $\delta$  (C-H);  $1048\text{ cm}^{-1}$  m, v (C-O).

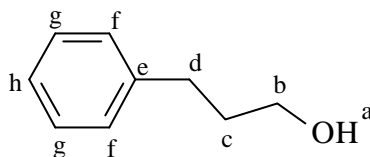
### 9.2.6.3 Syntheseversuch von 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (7)

Durchführung analog 9.2.1.3. Nach dem Entfernen des Diethylethers wurde das Rohprodukt MS-, GC/MS-, und NMR-spektroskopisch untersucht. Die GC/MS-Analyse zeigte, daß das gewünschte Produkt nicht unzersetzt erhalten wurde. Im MS findet man einen schwachen Peak bei  $m/z = 328$  amu, der der Masse des gewünschten Produktes entspricht.

Das GC/MS ergibt, daß durch thermischen Zerfall des Tetrazens ein komplexes Produktgemisch entstand. In diesem konnten als Hauptbestandteile Phenylpropanol (**39**) ( $M = 136$  g/mol) und Bibenzyl (**40**) ( $M = 182$  g/mol) eindeutig identifiziert werden.

Ansatz: 4.99 g (30.0 mmol) 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)hydrazin (**30**),  
 8.66 g (40.0 mmol) gelbes Quecksilber(II)oxid,  
 40 mL Diethylether (absolut).

Ausbeute: 4.26 g

**39**

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.99$  ppm (quin,  $J = 7$  Hz, 2 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 2.81$  ppm (t,  $J = 7$  Hz, 2 H, H <sup>d</sup>),  
 $\delta = 3.3 - 3.6$  ppm (b, 1 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 3.74$  ppm (t,  $J = 7$  Hz, 2 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 7.25 - 7.35$  ppm (m, 3 H, H <sup>f, h</sup>),  
 $\delta = 7.35 - 7.45$  ppm (m, 2 H, H <sup>g</sup>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.8$  ppm (d),  
 $\delta = 33.9$  ppm (c),  
 $\delta = 61.5$  ppm (b),  
 $\delta = 125.5$  ppm (h),  
 $\delta = 128.0$  ppm (f),  
 $\delta = 128.1$  ppm (g),  
 $\delta = 141.7$  ppm (e).

MS (RT = 37.0 min): 136 [ $\text{M}^+$ ] (37), 118 [ $\text{M}^+ - \text{OH}$ ] (58), 117 [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ] (100), 105 Phenylpropanol (**39**) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$ ] (16), 92 [ $\text{C}_7\text{H}_8^+$ ] (48), 91 [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ] (80), 77 [ $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ] (15).

MS (RT = 46.0 min) 182 [ $\text{M}^+$ ] (35), 91 [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ] (100), 65 [ $\text{C}_5\text{H}_5^+$ ] (9).  
 (Bibenzyl) (**40**)

#### 9.2.6.4 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (**7**)

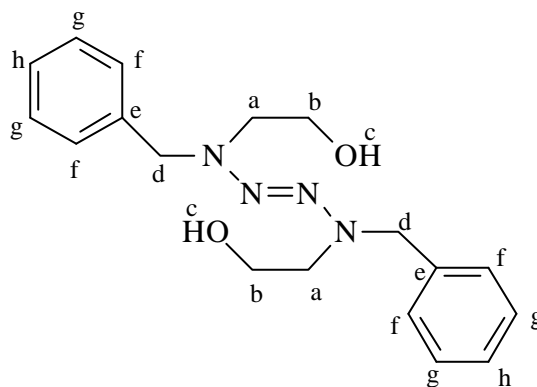
In einem mit Argon belüfteten 500mL-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Tieftemperaturthermometer, wurden 8.32 g (50.0 mmol) 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)hydrazin (**30**) in 200 mL absolutem Ethanol gelöst und unter Rühren auf

-15 °C gekühlt. Zu der Lösung tropfte man 6.50 g (60.0 mmol) 1,4-Benzochinon gelöst in 200 mL absoluten Ethanol so zu, daß die Temperatur der Lösung -10 °C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe ließ man noch 1 h bei dieser Temperatur rühren, anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Das Ethanol entfernte man bei einer maximalen Badtemperatur von 40 °C im Vakuum im Rotationsverdampfer, nahm den schwarzen Rückstand in 300 mL Chloroform auf und wusch fünfmal mit je 100 mL 5 %-iger Natronlauge. Die organische Phase wurde über Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wurde chromatographisch gereinigt, als stationäre Phase diente neutrales Aluminiumoxid, als Mobilphase eine Mischung aus Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 50 : 1. Nach Entfernen des Lösungsmittels erstarrte der braune Rückstand über Nacht im Kühlschrank. Vierfache Umkristallisation aus einer Mischung von Petrolether/Ethylacetat im Verhältnis 3 : 2 ergab nach Kühlen auf -18 °C bräunliche, feine Nadeln.

Ausbeute: 1.22 g (3.7 mmol)

15 % der Theorie

Schmelzpunkt: 52 – 53 °C



7

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.3 - 2.5$  ppm (b, 2 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 3.33$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 3.69$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 4 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 4.45$  ppm (s, 4 H, H <sup>d</sup>),  
 $\delta = 7.1 - 7.4$  ppm (m, 10 H, H <sup>f, g, h</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 54.5$  ppm (a),  
 $\delta = 56.8$  ppm (d),  
 $\delta = 61.0$  ppm (b),  
 $\delta = 127.1$  ppm (h),  
 $\delta = 128.1$  ppm (f),  
 $\delta = 128.4$  ppm (g),  
 $\delta = 137.7$  ppm (e).

IR (KBr):  $3369\text{ cm}^{-1}$  s, v (O-H);  $3086\text{ cm}^{-1}$  m,  $3062\text{ cm}^{-1}$  m,  $3029\text{ cm}^{-1}$  m,  
v (Ar-H);  $2930\text{ cm}^{-1}$  s,  $2885\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1603\text{ cm}^{-1}$  s, v (C=C);  
 $1495\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (C-H);  $1355\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (O-H);  $1046\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O);  
 $699\text{ cm}^{-1}$  s,  $734\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (Ar-H)<sub>o.o.p.</sub>.

MS:  $328\text{ [M}^+]$  (68),  $150\text{ [C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}^+]$  (60),  $120$   
 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}^+ - \text{CH}_3\text{O}]$  (42),  $106\text{ [C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$   
(28),  $91\text{ [C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+]$  (100),  $77\text{ [C}_6\text{H}_5^+]$  (5),  $65\text{ [C}_5\text{H}_5^+]$  (20),  $45$   
 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+]$  (20),  $28\text{ [N}_2^+]$  (10).

|                                                    |       |           |          |           |
|----------------------------------------------------|-------|-----------|----------|-----------|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ : | ber.: | C 65.83 % | H 7.37 % | N 17.06 % |
| (328.41)                                           | gef.: | C 65.52 % | H 7.17 % | N 17.50 % |

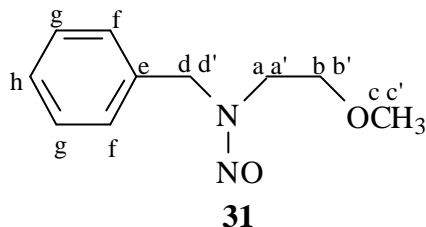
## 9.2.7 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(methoxyethyl)-2-tetrazen (8)

### 9.2.7.1 1-Benzyl-1-(methoxyethyl)nitrosamin (31)

Durchführung analog 9.2.2.1. Nach dem Entfernen des Dichlormethans wurde das Rohprodukt ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

Ansatz:  $36.0\text{ g}$  ( $0.200\text{ mol}$ ) 1-Benzyl-1-(hydroxyethyl)nitrosamin (**29**),  
 $35.5\text{ g}$  ( $0.250\text{ mol}$ ) Iodmethan,  
 $6.0\text{ g}$  ( $0.250\text{ mol}$ ) Natriumhydrid,  
 $350\text{ mL}$  Tetrahydrofuran.

Ausbeute: 36.4 g (0.188 mol)  
94 % der Theorie



Das Nitrosamin liegt in Form von syn- und anti-Isomeren (Verhältnis ca. 1.5 : 1) vor.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 3.16$  ppm (s, 3 H, H  $c'$ ),  
 $\delta = 3.20$  ppm (s, 3 H, H  $c$ ),  
 $\delta = 3.31$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H  $a$ ),  
 $\delta = 3.6 - 3.7$  ppm (m, 4 H, H  $b'$ ,  $a'$ ),  
 $\delta = 4.29$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H  $b$ ),  
 $\delta = 4.83$  ppm (s, 2 H, H  $d$ ),  
 $\delta = 5.36$  ppm (s, 2 H, H  $d'$ ),  
 $\delta = 7.0 - 7.5$  ppm (m, 5 H, H  $f$ ,  $g$ ,  $h$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 42.1$  ppm ( $d'$ ),  
 $\delta = 46.4$  ppm ( $d$ ),  
 $\delta = 51.1$  ppm ( $a$ ),  
 $\delta = 55.6$  ppm ( $a'$ ),  
 $\delta = 57.7$  ppm ( $c'$ ),  
 $\delta = 57.8$  ppm ( $c$ ),  
 $\delta = 67.3$  ppm ( $b'$ ),  
 $\delta = 68.8$  ppm ( $b$ ),  
 $\delta = 127.1$  ppm ( $h'$ ),  
 $\delta = 127.4$  ppm ( $h$ ),  
 $\delta = 128.0$  ppm ( $f$ ),  
 $\delta = 128.3$  ppm ( $f'$ ),

$\delta = 128.5$  ppm (g'),

$\delta = 128.6$  ppm (g),

$\delta = 134.7$  ppm (e),

$\delta = 135.3$  ppm (e').

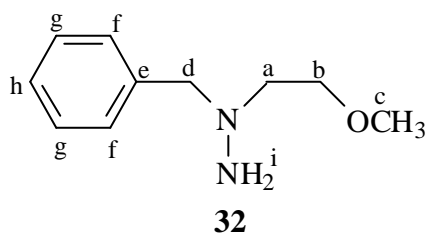
IR (Film):  $3065\text{ cm}^{-1}$  m,  $3032\text{ cm}^{-1}$  m, v (Ar-H);  $2931\text{ cm}^{-1}$  s,  $2895\text{ cm}^{-1}$  s,  
 $2831\text{ cm}^{-1}$  m, v (C-H);  $1455\text{ cm}^{-1}$  s, v (N=O);  $1118\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O).

### 9.2.7.2 1-Benzyl-1-(methoxyethyl)hydrazin (32)

Durchführung analog 9.2.1.2. Nach Entfernen des Lösungsmittel war das Rohprodukt ausreichend für die weitere Umsetzung angereichert.

Ansatz: 35.3 g (0.181 mol) 1-Benzyl-1-(methoxyethyl)nitrosamin (31),  
 9.5 g (0.250 mol) Lithiumaluminiumhydrid,  
 300 mL Tetrahydrofuran.

Ausbeute: 30.1 g (0.167 mol)  
 92 % der Theorie



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.73$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 2.8 - 3.0$  ppm (b, 2 H, H <sup>i</sup>),  
 $\delta = 3.34$  ppm (s, 3 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 3.60$  ppm (t,  $J = 5$  Hz, 2 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 3.71$  ppm (s, 2 H, H <sup>d</sup>),  
 $\delta = 7.2 - 7.4$  ppm (m, 5 H, H <sup>f, g, h</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 58.7$  ppm (c),  
 $\delta = 59.0$  ppm (a),  
 $\delta = 66.5$  ppm (d),  
 $\delta = 70.8$  ppm (b),  
 $\delta = 127.2$  ppm (h),  
 $\delta = 128.2$  ppm (f),  
 $\delta = 129.2$  ppm (g),  
 $\delta = 137.2$  ppm (e).

IR (Film):  $3339\text{ cm}^{-1}$  m, v ( $\text{NH}_2$ );  $3062\text{ cm}^{-1}$  m,  $3028\text{ cm}^{-1}$  m, v (Ar-H);  
 $2925\text{ cm}^{-1}$  s,  $2816\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1602\text{ cm}^{-1}$  m,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ );  
 $1453\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (C-H);  $1118\text{ cm}^{-1}$  m, v (C-O).

### 9.2.7.3 Syntheseversuch von 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(methoxyethyl)-2-tetrazen (8)

Durchführung analog 9.2.1.3. Nach dem Entfernen des Diethylethers wurde das Rohprodukt GC/MS-spektroskopisch untersucht. Die Analyse zeigte, daß das gewünschte Produkt nicht unzersetzt erhalten wurde. Das GC/MS ergab, daß durch thermischen Zerfall des Tetrazens ein komplexes Produktgemisch entstand. In diesem konnten als Hauptbestandteile Methoxypropylbenzol ( $M = 150\text{ g/mol}$ ) und Bibenzyl ( $M = 182\text{ g/mol}$ ) identifiziert werden.

Ansatz: 5.41 g (30.0 mmol) 1-Benzyl-1-(methoxyethyl)hydrazin (**32**),  
 8.66 g (40.0 mmol) gelbes Quecksilber(II)oxid,  
 40 mL Diethylether.

Ausbeute: 4.59 g

MS (RT = 34.8 min): 150 [ $\text{M}^+$ ] (3), 119 [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ] (7), 118 [ $\text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{H}$ ] (100),  
 (Methoxypropylbenzol) 92 [ $\text{C}_7\text{H}_8^+$ ] (27), 91 [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ] (50), 45 [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ ] (32).

MS (RT = 46.0 min): 182 [ $\text{M}^+$ ] (35), 91 [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ] (100), 65 [ $\text{C}_5\text{H}_5^+$ ] (9).  
 (Bibenzyl)



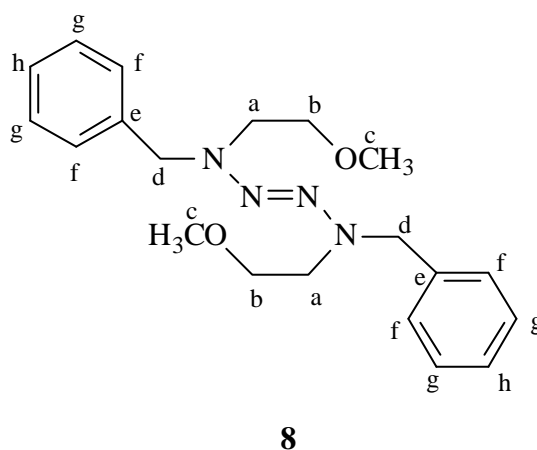
#### 9.2.7.4 1,4-Dibenzyl-1,4-bis(methoxyethyl)-2-tetrazen (7)

Durchführung analog 9.2.6.4. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erstarrte das braune Rohprodukt beim Stehen bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  weitgehend. Man gab wenig auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Petrolether hinzu, filtrierte und kristallisierte den zurückgebliebenen braunen Feststoff fünfmal aus wenig Petrolether bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  um. Es ergaben sich leicht bräunliche, nadelförmige Kristalle.

Ansatz: 9.02 g (50.0 mmol) 1-Benzyl-1-(methoxyethyl)hydrazin (**32**),  
6.50 g (60.0 mmol) 1,4-Benzochinon,  
400 mL Ethanol.

Ausbeute: 1.17 g (3.3 mmol)  
13 % der Theorie

Schmelzpunkt:  $29 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.28\text{ ppm}$  (s, 6 H, H <sup>c</sup>),  
 $\delta = 3.37\text{ ppm}$  (t,  $J = 6\text{ Hz}$ , 4 H, H <sup>a</sup>),  
 $\delta = 3.48\text{ ppm}$  (t,  $J = 6\text{ Hz}$ , 4 H, H <sup>b</sup>),  
 $\delta = 4.46\text{ ppm}$  (s, 4 H, H <sup>d</sup>),  
 $\delta = 7.1 - 7.4\text{ ppm}$  (m, 10 H, H <sup>f, g, h</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 60.0$  ppm (b),  
 $\delta = 56.4$  ppm (d),  
 $\delta = 58.7$  ppm (c),  
 $\delta = 70.5$  ppm (a),  
 $\delta = 126.8$  ppm (h),  
 $\delta = 128.1$  ppm (f),  
 $\delta = 128.3$  ppm (g),  
 $\delta = 138.4$  ppm (e).

IR (KBr):  $3061\text{ cm}^{-1}$  m,  $3026\text{ cm}^{-1}$  m, v (Ar-H);  $2975\text{ cm}^{-1}$  s,  $2882\text{ cm}^{-1}$  s,  
 $2845\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-H);  $1603\text{ cm}^{-1}$  s, v (C=C);  $1503\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (C-H);  
 $1118\text{ cm}^{-1}$  s, v (C-O);  $699\text{ cm}^{-1}$  s,  $733\text{ cm}^{-1}$  s,  $\delta$  (Ar-H)<sub>o.o.p.</sub>.

MS:  $356\text{ [M}^+]$  (66),  $164\text{ [C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3^+]$  (76),  $120$   
 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHCH}_2]$  (10),  $91\text{ [C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+]$  (100),  $77\text{ [C}_6\text{H}_5^+]$  (3),  
 $65\text{ [C}_5\text{H}_5^+]$  (11),  $59\text{ [C}_3\text{H}_7\text{O}^+]$  (39),  $45\text{ [C}_2\text{H}_5\text{O}^+]$  (25),  $29\text{ [C}_2\text{H}_5^+]$  (12).

|                                                    |       |           |          |           |
|----------------------------------------------------|-------|-----------|----------|-----------|
| $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$ : | ber.: | C 67.39 % | H 7.92 % | N 15.72 % |
| (356.47)                                           | gef.: | C 66.91 % | H 7.81 % | N 16.14 % |

## 10 Röntgenstrukturanalysen

### 10.1 Allgemeine Daten und Meßparameter

Die Daten der Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Siemens P4- bzw. Nicolet R3m/V-Vierkreisdiffraktometer aufgezeichnet. Die Atome wurden wegen der besseren Handhabung durchnummeriert und entsprechen damit nicht der IUPAC-Nomenklatur.

Tab. 10.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerungen von **3** und **5**.

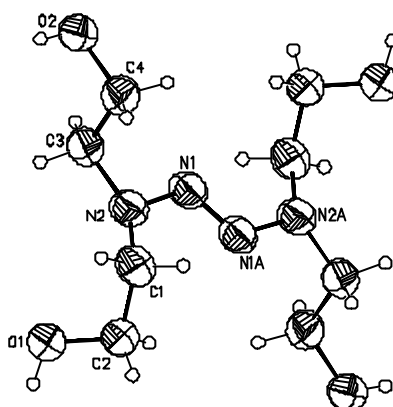
|                                           | <b>3</b>                                                                            | <b>5</b>                                                                                          |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Identification code                       | tezrmp0p                                                                            | tetraz0r                                                                                          |
| Empirical Formula                         | C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>                        | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>                                     |
| Formula weight                            | 236.28                                                                              | 300.36                                                                                            |
| Density (calculated) [g/cm <sup>3</sup> ] | 1.3222                                                                              | 1.321                                                                                             |
| F (000)                                   | 256                                                                                 | 640                                                                                               |
| Temperature [K]                           | 293 (2)                                                                             | 123                                                                                               |
| Crystal size [mm]                         | 0.52 x 0.47 x 0.43                                                                  | 0.38 x 0.31 x 0.24                                                                                |
| Crystal color                             | pale yellow                                                                         | pale green                                                                                        |
| Crystal description                       | block                                                                               | quader                                                                                            |
| Wavelength [Å]                            | 0.71073                                                                             | 0.71073                                                                                           |
| Crystal system                            | monoclinic                                                                          | triclinic                                                                                         |
| Space group                               | P2 <sub>1</sub> /n                                                                  | P-1                                                                                               |
| Unit cell dimensions [Å, °]               | a = 5.1915 (13), α = 90<br>b = 6.834 (2), β = 92.264 (11)<br>c = 16.745 (3), γ = 90 | a = 7.2116 (14), α = 103.45 (2)<br>b = 10.609 (2), β = 97.28 (2)<br>c = 20.481 (4), γ = 90.29 (2) |
| Volume [Å <sup>3</sup> ], Z               | 593.6 (2), 2                                                                        | 1510.7 (5), 4                                                                                     |
| Cell measurement reflections used         | 50                                                                                  | 50                                                                                                |
| Cell measurement 2θ min / max [°]         | 20 / 25                                                                             | 10 / 12.5                                                                                         |
| Diffractor measurement device             | SIEMENS P4 four circle<br>diffractometer                                            | NICOLET R3m/V four<br>circle diffractometer                                                       |
| Diffractor control software               | SIEMENS XSCANS<br>Vers.2.20 PC (1991–1996)                                          | SIEMENS P3-PC<br>diffractometer program V.4.24                                                    |
| Diffractor measurement method             | Omega scan mode                                                                     | Wyckoff scan mode                                                                                 |
| Scan range in omega [°]                   | 0.29                                                                                | 0.8                                                                                               |
| Standard number / intervall               | 3 / 100                                                                             | 2 / 100                                                                                           |

|                                                  | 3                                                                                                                                                                                                                                                       | 5                                                                     |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| $\theta$ range for data collection               | 2.43 to 29.99                                                                                                                                                                                                                                           | 1.98 to 25.02                                                         |
| Limiting indices                                 | -7 <i>h</i> 7<br>-9 <i>k</i> 1<br>-23 <i>l</i> 17                                                                                                                                                                                                       | -8 <i>h</i> 8<br>-12 <i>k</i> 12<br>0 <i>l</i> 24                     |
| Computing data reduction                         | SIEMENS XSCANS<br>V.2.20 PC (1991–1996)                                                                                                                                                                                                                 | SIEMENS XDISK<br>V.4.20.2 PC                                          |
| Absorption coefficient [mm <sup>-1</sup> ]       | 0.105                                                                                                                                                                                                                                                   | 0.090                                                                 |
| Computing structure solution                     | SIEMENS SHELXTL<br>Ver. 5.03, 1994                                                                                                                                                                                                                      | SIEMENS SHELXTL<br>V.5.03, SGI-Version                                |
| Computing structure refinement                   | SIEMENS SHELXTL-97<br>UNIX-VERSION<br>Release 97-1                                                                                                                                                                                                      | SIEMENS SHELXTL<br>V.5.03, SGI-Version                                |
| Refinement method                                | Full-matrix least squares<br>on F <sup>2</sup>                                                                                                                                                                                                          | Full-matrix least squares<br>on F <sup>2</sup>                        |
| Reflections collected                            | 3065                                                                                                                                                                                                                                                    | 5479                                                                  |
| Independent reflections                          | 1732 (R <sub>int</sub> = 0.0653)                                                                                                                                                                                                                        | 5315 (R <sub>int</sub> = 0.0581)                                      |
| Data / restraints / parameters                   | 1343 / 0 / 74                                                                                                                                                                                                                                           | 4290 / 0 / 366                                                        |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                | 1.040                                                                                                                                                                                                                                                   | 1.024                                                                 |
| Final R indices [I > 2σ (I)]                     | R1 = 0.0585, wR2 = 0.1650                                                                                                                                                                                                                               | R1 = 0.0470, wR2 = 0.1237                                             |
| R indices (all data)                             | R1 = 0.0707, wR2 = 0.1767                                                                                                                                                                                                                               | R1 = 0.0611, wR2 = 0.1748                                             |
| Extinction correction                            | $F^* = F_c / [(1 + 0.002 \cdot x \cdot F_c^2) / \sin 2\theta]^{-1/4}$                                                                                                                                                                                   | $F^* = F_c / [(1 + 0.002 \cdot x \cdot F_c^2) / \sin 2\theta]^{-1/4}$ |
| Extinction coefficient                           | 0.21 (3)                                                                                                                                                                                                                                                | 0.0048 (12)                                                           |
| Largest diff. peak and hole [e.Å <sup>-3</sup> ] | 0.206 and -0.195                                                                                                                                                                                                                                        | 0.0397 and -0.307                                                     |
| Treatment of hydrogen atoms                      | Riding model on idealized geometrics with the 1.2 fold isotropic displacement parameters of the equivalent U <sub>j</sub> of the corresponding carbon atom. Hydroxy hydrogen atom positions taken from a Fourier-map and also refined as riding groups. |                                                                       |

## 10.2 1,1,4,4-Tetrakis(hydroxyethyl)-2-tetrazen (3)

Summenformel:  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$

Kristallstruktur:



Tab. 10.2: Atomkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  [ $\cdot 10^4$ ] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren  $U(\text{eq})$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **3**.

|      | $x$       | $y$      | $z$      | $U(\text{eq})$ |
|------|-----------|----------|----------|----------------|
| O(1) | 3236 (3)  | 1189 (2) | 6694 (1) | 77 (1)         |
| O(2) | 10487 (2) | 7976 (2) | 6931 (1) | 64 (1)         |
| N(1) | 5152 (2)  | 5545 (2) | 5297 (1) | 54 (1)         |
| N(2) | 5772 (2)  | 4570 (2) | 5990 (1) | 56 (1)         |
| C(1) | 6591 (3)  | 2544 (2) | 5950 (1) | 59 (1)         |
| C(2) | 4368 (4)  | 1145 (2) | 5948 (1) | 63 (1)         |
| C(3) | 6944 (3)  | 5865 (2) | 6577 (1) | 55 (1)         |
| C(4) | 9582 (3)  | 6558 (2) | 6375 (1) | 62 (1)         |

Tab. 10.3: H-Atomkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  [ $\cdot 10^4$ ] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren  $U(\text{eq})$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **3**.

|       | $x$   | $y$  | $z$  | $U(\text{eq})$ |
|-------|-------|------|------|----------------|
| H(1)  | 2328  | 207  | 6768 | 116            |
| H(2)  | 10909 | 7532 | 7378 | 97             |
| H(1A) | 7716  | 2260 | 6404 | 71             |
| H(1B) | 7543  | 2349 | 5476 | 71             |
| H(2A) | 3126  | 1534 | 5538 | 75             |

|       | x     | y    | z    | U (eq) |
|-------|-------|------|------|--------|
| H(2B) | 4931  | -158 | 5831 | 75     |
| H(3A) | 7066  | 5203 | 7083 | 66     |
| H(3B) | 5842  | 6980 | 6634 | 66     |
| H(4A) | 10752 | 5470 | 6375 | 75     |
| H(4B) | 9512  | 7122 | 5849 | 75     |

Tab. 10.4: Anisotrope atomare Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **3**.

|      | U11     | U22    | U33    | U23    | U13    | U12     |
|------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|
| O(1) | 107 (1) | 72 (1) | 54 (1) | -5 (1) | 13 (1) | -36 (1) |
| O(2) | 78 (1)  | 61 (1) | 54 (1) | 4 (1)  | -3 (1) | -20 (1) |
| N(1) | 56 (1)  | 54 (1) | 52 (1) | 9 (1)  | 0 (1)  | -7 (1)  |
| N(2) | 63 (1)  | 51 (1) | 53 (1) | 8 (1)  | -3 (1) | -9 (1)  |
| C(1) | 63 (1)  | 57 (1) | 57 (1) | 11 (1) | 3 (1)  | 2 (1)   |
| C(2) | 90 (1)  | 50 (1) | 48 (1) | 1 (1)  | 3 (1)  | -11 (1) |
| C(3) | 57 (1)  | 60 (1) | 49 (1) | 3 (1)  | 5 (1)  | -6 (1)  |
| C(4) | 61 (1)  | 72 (1) | 54 (1) | -5 (1) | 8 (1)  | -14 (1) |

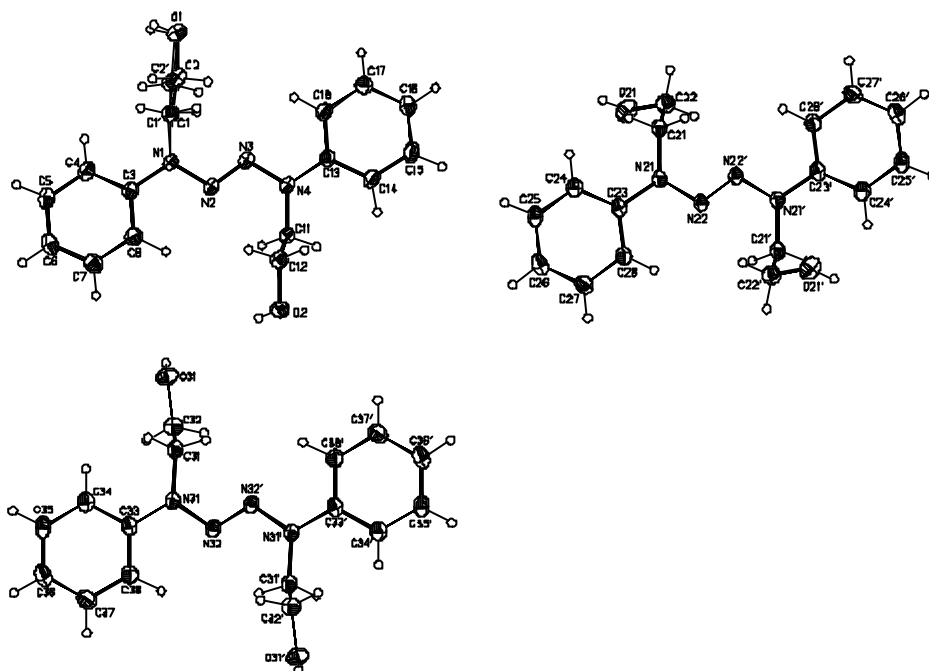
Tab. 10.5: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von **3**.

|                  |             |                |             |
|------------------|-------------|----------------|-------------|
| Bindungslängen:  |             |                |             |
| O(1)–C(2)        | 140.2 (2)   | O(2)–C(4)      | 141.1 (2)   |
| N(1)–N(1)'1      | 124.7 (2)   | N(1)–N(2)      | 136.6 (2)   |
| N(2)–C(3)        | 143.9 (2)   | N(2)–C(1)      | 145.1 (2)   |
| C(1)–C(2)        | 149.8 (2)   | C(3)–C(4)      | 150.0 (2)   |
| Bindungswinkel:  |             |                |             |
| N(1)'1–N(1)–N(2) | 113.9 (2)   | N(1)–N(2)–C(3) | 111.07 (11) |
| N(1)–N(2)–C(1)   | 119.01 (12) | C(3)–N(2)–C(1) | 120.14 (12) |
| N(2)–C(1)–C(2)   | 112.44 (13) | O(1)–C(2)–C(1) | 109.55 (13) |
| N(2)–C(3)–C(4)   | 113.94 (12) | O(2)–C(4)–C(3) | 110.55 (12) |

### 10.3 1,4-Bis(hydroxyethyl)-1,4-diphenyl-2-tetrazen (5)

Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$

Kristallstrukturen:



Tab. 10.6: Atomkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  [ $\cdot 10^4$ ] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren  $U(\text{eq})$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **5**.

|       | $x$      | $y$       | $z$      | $U(\text{eq})$ |
|-------|----------|-----------|----------|----------------|
| N(1)  | 6135 (3) | 927 (2)   | 2076 (1) | 35 (1)         |
| N(2)  | 6584 (2) | -45 (1)   | 2367 (1) | 24 (1)         |
| N(3)  | 4459 (2) | 260 (2)   | 2750 (1) | 26 (1)         |
| N(4)  | 4046 (2) | -708 (1)  | 3052 (1) | 25 (1)         |
| O(1)  | 3877 (2) | 4049 (1)  | 2583 (1) | 46 (1)         |
| C(1)  | 5877 (4) | 2303 (3)  | 2465 (2) | 24 (1)         |
| C(2)  | 4002 (5) | 2753 (3)  | 2213 (2) | 28 (1)         |
| O(1') | 3877 (2) | 4049 (1)  | 2583 (1) | 46 (1)         |
| C(1') | 4738 (6) | 1919 (4)  | 1996 (2) | 23 (1)         |
| C(2') | 5353 (2) | 3053 (1)  | 2575 (1) | 31 (1)         |
| O(2)  | 5398 (2) | -3996 (1) | 2223 (1) | 37 (1)         |
| C(3)  | 7668 (1) | 691 (1)   | 1708 (1) | 25 (1)         |
| C(4)  | 7963 (2) | 1462 (1)  | 1265 (1) | 29 (1)         |
| C(5)  | 9480 (2) | 1256 (1)  | 901 (1)  | 29 (1)         |

|       | x         | y         | z         | U(eq)  |
|-------|-----------|-----------|-----------|--------|
| C(6)  | 10703 (1) | 278 (1)   | 981 (1)   | 29 (1) |
| C(7)  | 10408 (2) | -493 (1)  | 1424 (1)  | 29 (1) |
| C(8)  | 8891 (2)  | -278 (1)  | 1788 (1)  | 26 (1) |
| C(11) | 5092 (3)  | -1885 (2) | 2947 (1)  | 23 (1) |
| C(12) | 4357 (3)  | -2847 (2) | 2298 (1)  | 29 (1) |
| C(13) | 2415 (1)  | -553 (1)  | 3372 (1)  | 21 (1) |
| C(14) | 1999 (2)  | -1403 (1) | 3762 (1)  | 30 (1) |
| C(15) | 410 (2)   | -1239 (1) | 4088 (1)  | 32 (1) |
| C(16) | -762 (1)  | -226 (1)  | 4025 (1)  | 27 (1) |
| C(17) | -345 (2)  | 624 (1)   | 3636 (1)  | 25 (1) |
| C(18) | 1244 (2)  | 460 (1)   | 3309 (1)  | 24 (1) |
| O(21) | 862 (2)   | 5093 (1)  | 3107 (1)  | 34 (1) |
| N(21) | 1855 (2)  | 5202 (1)  | 4588 (1)  | 22 (1) |
| N(22) | 659 (2)   | 5420 (1)  | 5046 (1)  | 20 (1) |
| C(21) | 1615 (2)  | 4046 (2)  | 4041 (1)  | 22 (1) |
| C(22) | 219 (3)   | 4193 (2)  | 3451 (1)  | 27 (1) |
| C(23) | 3367 (1)  | 6114 (1)  | 4711 (1)  | 20 (1) |
| C(24) | 4797 (2)  | 5930 (1)  | 4306 (1)  | 23 (1) |
| C(25) | 6274 (1)  | 6837 (1)  | 4433 (1)  | 25 (1) |
| C(26) | 6322 (1)  | 7928 (1)  | 4965 (1)  | 27 (1) |
| C(27) | 4893 (2)  | 8112 (1)  | 5370 (1)  | 29 (1) |
| C(28) | 3415 (1)  | 7205 (1)  | 5243 (1)  | 26 (1) |
| O(31) | 10902 (2) | 3728 (1)  | -2165 (1) | 29 (1) |
| N(31) | 11923 (2) | 5269 (1)  | -363 (1)  | 22 (1) |
| N(32) | 10678 (2) | 5401 (1)  | 95 (1)    | 21 (1) |
| C(31) | 11729 (2) | 4239 (2)  | -972 (1)  | 22 (1) |
| C(32) | 10740 (3) | 4694 (2)  | -1567 (1) | 26 (1) |
| C(33) | 13403 (1) | 6213 (1)  | -200 (1)  | 21 (1) |
| C(34) | 14881 (2) | 6083 (1)  | -582 (1)  | 24 (1) |
| C(35) | 16323 (1) | 7015 (1)  | -421 (1)  | 27 (1) |
| C(36) | 16305 (1) | 8078 (1)  | 122 (1)   | 30 (1) |
| C(37) | 14826 (2) | 8208 (1)  | 504 (1)   | 30(1)  |
| C(38) | 13375 (1) | 7276 (1)  | 344 (1)   | 26 (1) |



Tab. 10.7: H-Atomkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  [ $\cdot 10^4$ ] sowie äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren  $U(\text{eq})$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **5**.

|        | $x$       | $y$       | $z$       | $U(\text{eq})$ |
|--------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| H(1)   | 4750 (2)  | 4507 (1)  | 2513 (1)  | 70             |
| H(1A)  | 5950 (4)  | 2334 (3)  | 2954 (2)  | 29             |
| H(1B)  | 6883 (4)  | 2883 (3)  | 2401 (2)  | 29             |
| H(2A)  | 3907 (5)  | 2713 (3)  | 1722 (2)  | 34             |
| H(2B)  | 2982 (5)  | 2199 (3)  | 2291 (2)  | 34             |
| H(1')  | 3761 (6)  | 4281 (4)  | 2216 (2)  | 70             |
| H(1'A) | 3465 (6)  | 1599 (4)  | 2023 (2)  | 27             |
| H(1'B) | 4746 (6)  | 2156 (4)  | 1556 (2)  | 27             |
| H(2'A) | 6568 (2)  | 3423 (1)  | 2517 (1)  | 37             |
| H(2'B) | 5505 (2)  | 2776 (1)  | 3008 (1)  | 37             |
| H(2)   | 6527 (2)  | -3810 (1) | 2214 (1)  | 56             |
| H(4)   | 7118 (2)  | 2138 (1)  | 12210 (1) | 31             |
| H(5)   | 9684 (2)  | 1789 (2)  | 595 (1)   | 31             |
| H(6)   | 11751 (2) | 136 (2)   | 730 (1)   | 31             |
| H(7)   | 11253 (2) | -1169 (2) | 1479 (1)  | 31             |
| H(8)   | 8702 (2)  | -863 (2)  | 2117 (1)  | 31             |
| H(11A) | 5032 (3)  | -2292 (2) | 3333 (1)  | 28             |
| H(11B) | 6421 (3)  | -1662 (2) | 2937 (1)  | 28             |
| H(12A) | 3023 (3)  | -3065 (2) | 2303 (1)  | 35             |
| H(12B) | 4446 (3)  | -2454 (2) | 1909 (1)  | 35             |
| H(14)  | 2720 (2)  | -2177 (1) | 3807 (1)  | 28             |
| H(15)  | 122 (2)   | -1826 (2) | 4357 (1)  | 28             |
| H(16)  | -1859 (2) | -113 (2)  | 4251 (1)  | 28             |
| H(17)  | -1154 (2) | 1324 (1)  | 3593 (1)  | 28             |
| H(18)  | 1531 (2)  | 1047 (1)  | 3040 (1)  | 28             |
| H(21)  | 1862 (2)  | 4841 (1)  | 2958 (1)  | 50             |
| H(21B) | 1159 (2)  | 3312 (2)  | 4216 (1)  | 26             |
| H(21C) | 2839 (2)  | 3831 (2)  | 3880 (1)  | 26             |
| H(22A) | -30 (3)   | 3339 (2)  | 3128 (33) | 33             |
| H(22B) | -973 (3)  | 4486 (2)  | 3617 (1)  | 33             |
| H(24)  | 4804 (2)  | 5196 (1)  | 3919 (1)  | 31             |

|        | x         | y        | z         | U(eq) |
|--------|-----------|----------|-----------|-------|
| H(25)  | 7261 (2)  | 6709 (2) | 4153 (1)  | 31    |
| H(26)  | 7343 (2)  | 8554 (1) | 5053 (1)  | 31    |
| H(27)  | 4926 (2)  | 8866 (1) | 5737 (1)  | 31    |
| H(28)  | 2429 (2)  | 7333 (2) | 5523 (1)  | 31    |
| H(31)  | 10359 (2) | 3964 (1) | -2502 (1) | 44    |
| H(31A) | 11010 (2) | 3496 (2) | -901 (1)  | 26    |
| H(31B) | 12983 (2) | 3940 (2) | -1073 (1) | 26    |
| H(32A) | 9405 (3)  | 4829 (2) | -1513 (1) | 31    |
| H(32B) | 11317 (3) | 5526 (2) | -1593 (1) | 31    |
| H(34)  | 14900 (2) | 5349 (1) | -957 (1)  | 32    |
| H(35)  | 17353 (2) | 6924 (2) | -685 (1)  | 32    |
| H(36)  | 17307 (2) | 8721 (1) | 233 (1)   | 32    |
| H(37)  | 14807 (2) | 8942 (1) | 880 (1)   | 32    |
| H(38)  | 12280 (2) | 7367 (2) | 607 (1)   | 32    |

Tab. 10.8: Anisotrope atomare Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] von **5**.

|       | U11    | U22    | U33    | U23    | U13    | U12    |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| N(1)  | 42 (1) | 22 (1) | 55 (1) | 21 (1) | 29 (1) | 10 (1) |
| N(2)  | 28 (1) | 19 (1) | 27 (1) | 9 (1)  | 8 (1)  | 1 (1)  |
| N(3)  | 32 (1) | 20 (1) | 32 (1) | 12 (1) | 13 (1) | 3 (1)  |
| N(4)  | 32 (1) | 19 (1) | 30 (1) | 11 (1) | 13 (1) | 4 (1)  |
| O(1)  | 60 (1) | 23 (1) | 66 (1) | 18 (1) | 33 (1) | 12 (1) |
| C(1)  | 28 (1) | 19 (2) | 26 (2) | 5 (1)  | 8 (1)  | -2 (1) |
| C(2)  | 33 (2) | 23 (2) | 32 (2) | 12 (1) | 9 (2)  | 2 (2)  |
| O(1') | 60 (1) | 23 (1) | 66 (1) | 18 (1) | 33 (1) | 12 (1) |
| C(1') | 19 (2) | 23 (2) | 28 (3) | 10 (2) | 6 (2)  | 0 (2)  |
| C(2') | 30 (3) | 22 (3) | 39 (3) | 5 (2)  | 8 (2)  | 1 (2)  |
| O(2)  | 40 (1) | 20 (1) | 56 (1) | 7 (1)  | 24 (1) | 3 (1)  |
| C(3)  | 26 (1) | 21 (1) | 32 (1) | 7 (1)  | 10 (1) | -1 (1) |
| C(4)  | 27 (1) | 24 (1) | 40 (1) | 13 (1) | 9 (1)  | 0 (1)  |
| C(5)  | 28 (1) | 32 (1) | 31 (1) | 12 (1) | 6 (1)  | -5 (1) |
| C(6)  | 23 (1) | 39 (1) | 26 (1) | 7 (1)  | 6 (1)  | -2 (1) |

|       | U11    | U22    | U33    | U23    | U13    | U12    |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C(7)  | 25 (1) | 34 (1) | 26 (1) | 6 (1)  | 3 (1)  | 4 (1)  |
| C(8)  | 30 (1) | 25 (1) | 22 (1) | 5 (1)  | 4 (1)  | 2 (1)  |
| C(11) | 26 (1) | 23 (1) | 26 (1) | 11 (1) | 8 (1)  | 6 (1)  |
| C(12) | 29 (1) | 22 (1) | 37 (1) | 7 (1)  | 9 (1)  | 1 (1)  |
| C(13) | 23 (1) | 19 (1) | 20 (1) | 3 (1)  | 4 (1)  | -3(1)  |
| C(14) | 30 (1) | 27 (1) | 38 (1) | 16 (1) | 9 (1)  | 2 (1)  |
| C(15) | 29 (1) | 35 (1) | 38 (1) | 20 (1) | 9 (1)  | -1 (1) |
| C(16) | 22 (1) | 34 (1) | 28 (1) | 8 (1)  | 6 (1)  | -1 (1) |
| C(17) | 25 (1) | 24 (1) | 27 (1) | 6 (1)  | 3 (1)  | 2 (1)  |
| C(18) | 29 (1) | 20 (1) | 23 (1) | 6 (1)  | 4 (1)  | -1 (1) |
| O(21) | 40 (1) | 37 (1) | 29 (1) | 17 (1) | 7 (1)  | 9 (1)  |
| N(21) | 21 (1) | 23 (1) | 22 (1) | 6 (1)  | 5 (1)  | -4 (1) |
| N(22) | 19 (1) | 24 (1) | 21 (1) | 10 (1) | 4 (1)  | -1 (1) |
| C(21) | 21 (1) | 21 (1) | 24 (1) | 8 (1)  | 5 (1)  | -1 (1) |
| C(22) | 27 (1) | 29 (1) | 26 (1) | 7 (1)  | 2 (1)  | 0 (1)  |
| C(23) | 18 (1) | 22 (1) | 22 (1) | 12 (1) | 0 (1)  | 0 (1)  |
| C(24) | 24 (1) | 25 (1) | 24 (1) | 11 (1) | 4 (1)  | 1 (1)  |
| C(25) | 21 (1) | 33 (1) | 27 (1) | 17 (1) | 4 (1)  | 1 (1)  |
| C(26) | 22 (1) | 32 (1) | 32 (1) | 16 (1) | -2 (1) | -6 (1) |
| C(27) | 27 (1) | 28 (1) | 29 (1) | 5 (1)  | -1 (1) | -5 (1) |
| C(28) | 23 (1) | 29 (1) | 26 (1) | 6 (1)  | 5 (1)  | -2 (1) |
| O(31) | 37 (1) | 31 (1) | 21 (1) | 7 (1)  | 4 (1)  | 6 (1)  |
| N(31) | 27 (1) | 24 (1) | 21 (1) | 6 (1)  | 6 (1)  | -3 (1) |
| N(32) | 20 (1) | 24 (1) | 22 (1) | 10 (1) | 4 (1)  | 1 (1)  |
| C(31) | 22 (1) | 22 (1) | 24 (1) | 7 (1)  | 5 (1)  | 0 (1)  |
| C(32) | 26 (1) | 25 (1) | 26 (1) | 5 (1)  | 2 (1)  | 4 (1)  |
| C(33) | 20 (1) | 22 (1) | 22 (1) | 11 (1) | 0 (1)  | 0 (1)  |
| C(34) | 24 (1) | 26 (1) | 25 (1) | 12 (1) | 2 (1)  | 1 (1)  |
| C(35) | 21 (1) | 34 (1) | 30 (1) | 18 (1) | 3 (1)  | -1 (1) |
| C(36) | 25 (1) | 33 (1) | 32 (1) | 15 (1) | -3 (1) | -9 (1) |
| C(37) | 31 (1) | 28 (1) | 28 (1) | 4 (1)  | 0 (1)  | -5 (1) |
| C(38) | 24 (1) | 31 (1) | 25 (1) | 6 (1)  | 3 (1)  | -2 (1) |

Tab. 10.9: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **5**.

|                   |             |                     |             |
|-------------------|-------------|---------------------|-------------|
| Bindungslängen:   |             |                     |             |
| N(1)–N(2)         | 136.3 (2)   | N(1)–C(3)           | 140.7 (2)   |
| N(1)–C(1')        | 148.2 (5)   | N(1)–C(1)           | 151.6 (4)   |
| N(2)–N(3)         | 124.9 (2)   | N(3)–N(4)           | 136.6 (2)   |
| N(4)–C(13)        | 141.0 (2)   | N(4)–C(11)          | 144.9 (2)   |
| O(1)–C(2)         | 141.7 (4)   | C(1)–C(2)           | 150.5 (5)   |
| O(1')–C(2')       | 150.3 (2)   | C(1')–C(2')         | 150.1 (5)   |
| O(2)–C(12)        | 142.3 (2)   | C(11)–C(12)         | 150.7 (3)   |
| O(21)–C(22)       | 141.8 (2)   | N(21)–N(22)         | 136.3 (2)   |
| N(21)–C(23)       | 141.3 (2)   | N(21)–C(21)         | 144.9 (2)   |
| N(22)–N(22)'1     | 125.9 (3)   | C(21)–C(22)         | 151.0 (3)   |
| O(31)–C(32)       | 142.1 (2)   | N(31)–N(32)         | 136.3 (2)   |
| N(31)–C(33)       | 141.3 (2)   | N(31)–C(31)         | 144.7 (2)   |
| N(32)–N(32)'2     | 125.5 (3)   | C(31)–C(32)         | 151.0 (3)   |
| Bindungswinkel:   |             |                     |             |
| N(2)–N(1)–C(3)    | 114.84 (14) | N(2)–N(1)–C(1')     | 118.9 (2)   |
| C(3)–N(1)–C(1')   | 123.7 (2)   | N(2)–N(1)–C(1)      | 116.9 (2)   |
| C(3)–N(1)–C(1)    | 118.2 (2)   | N(3)–N(2)–N(1)      | 112.8 (2)   |
| N(2)–N(3)–N(4)    | 112.4 (2)   | N(3)–N(4)–C(13)     | 115.53 (13) |
| N(3)–N(4)–C(11)   | 120.02 (14) | C(13)–N(4)–C(11)    | 123.81 (13) |
| C(2)–C(1)–N(1)    | 109.4 (3)   | O(1)–C(2)–C(1)      | 106.4 (3)   |
| N(1)–C(1')–C(2')  | 104.2 (3)   | C(1')–C(2')–O(1')   | 107.7 (2)   |
| C(4)–C(3)–C(8)    | 120.0       | C(4)–C(3)–N(1)      | 118.99 (10) |
| C(8)–C(3)–N(1)    | 121.01 (10) | N(4)–C(11)–C(12)    | 112.4 (2)   |
| O(2)–C(12)–C(11)  | 110.6 (2)   | C(14)–C(13)–C(18)   | 120.0       |
| C(14)–C(13)–N(4)  | 119.80 (9)  | C(18)–C(13)–N(4)    | 120.19 (9)  |
| N(22)–N(21)–C(23) | 114.86 (13) | N(22)–N(21)–C(21)   | 120.24 (14) |
| C(23)–N(21)–C(21) | 124.69 (13) | N(22)'1–N(22)–N(21) | 112.6 (2)   |
| N(21)–C(21)–C(22) | 113.1 (2)   | O(21)–C(22)–C(21)   | 112.3 (2)   |
| C(24)–C(23)–C(28) | 120.0       | C(24)–C(23)–N(21)   | 120.71 (9)  |

---

|                     |             |                   |             |
|---------------------|-------------|-------------------|-------------|
| Bindungswinkel:     |             |                   |             |
| C(28)–C(23)–N(21)   | 119.29 (9)  | N(32)–N(31)–C(33) | 115.16 (13) |
| N(32)–N(31)–C(31)   | 122.17 (14) | C(33)–N(31)–C(31) | 122.67 (13) |
| N(32)'2–N(32)–N(31) | 112.7 (2)   | N(31)–C(31)–C(32) | 111.0 (2)   |
| O(31)–C(32)–C(31)   | 108.0 (2)   | C(34)–C(33)–C(38) | 120.0       |
| C(34)–C(33)–N(31)   | 120.17 (9)  | C(38)–C(33)–N(31) | 119.83 (9)  |

---

## 11. Literatur

1. W. M. Latimer, W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1419-1433.
2. C. Ceccarelli, G. A. Jeffrey, A. Taylor, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 255-271.
3. R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 320-332.
4. P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim **1987**.
5. G. R. Desiraju, T. Steiner, *The weak Hydrogen Bond in Biology and Crystallography*, Oxford Academic Press, London **1999**.
6. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim **1995**.
7. A. Reyes-Arellano, R. Boese, I. Steller, R. Sustmann, *Struct. Chem.* **1995**, 6, 391-396.
8. W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5440-5442.
9. S. Otto, W. Blokzijl, J. B. F. N. Enberts, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5372-5376.
10. O. Wiest, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11628-11639.
11. G. C. Pillai, E. S. Gould, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3353-3356.
12. M. Kajtar, J. Kajter, Z. Majer, M. Zewdu, M. Hollosi, *Spectrochim. Acta* **1992**, 48A, 87-93.
13. H. Kresse, C. Dorscheid, I. Szulzewski, R. Frank, R. Paschke, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1345-1349.
14. P. Heymanns, *Elektronische Struktur, Synthese und Thermolyse von 2-Tetrazenen*, Dissertation, Universität GH Essen **1987**.
15. P. Rademacher, P. Heymanns, R. Carrié, B. Carboni, *J. Mol. Struct.* **1988**, 175, 423-428.
16. P. Heymanns, P. Rademacher, *Tetrahedron* **1986**, 42, 2511-2518.
17. P. Rademacher, P. Heymanns, R. Münzenberg, H. Woell, K. Kowski, R. Poppek, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2073-2080.

18. P. Rademacher, B. Carboni, R. Carrié, P. Heymanns, R. Poppek, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1213-1217.
19. N. Wiberg, H. Bachhuber, H. Bayer, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 202-203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 177-178.
20. M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 494, 7-19.
21. R. Münzenberg, *Synthese chiraler Übergangsmetall-Tetrazen-Komplexe*, Diplomarbeit, Universität GH Essen **1991**.
22. S. Millefiori, A. Millefiori, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 821-827.
23. G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Kap. 5, Springer-Verlag, Berlin **1994**.
24. F. Hibbert, J. Emsley, *Advan. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 255-379.
25. J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209-220.
26. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372-1377.
27. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
28. T. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104-112.
29. D. H. Williams, I. Fleming, *Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1991**.
30. G. Geiseler, H. Seidel, *Die Wasserstoffbrückenbindung*, Akademie-Verlag, Berlin **1977**.
31. G. C. Levy, R. L. Lichter, *Nitrogen-15 nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Wiley, New York **1979**.
32. W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 381-412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 383-414.
33. S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1992**.

34. L. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **1993**, 25, 1-480.
35. E. Mezzina, D. Spinelli, S. Chimichi, V. Frenna, L. Lamartina, *Magnetic Resonance In Chemistry* **1996**, 34, 1019-1024.
36. H. Benedict, H. H. Limbach, M. Wehlan, W. P. Fehlhammer, N. S. Golubev, R. Janoschek, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2939-2950.
37. M. Weychert, J. Klimkiewicz, I. Wawer, B. Piekarska-Bartoszewicz, A. Temeriusz, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1998**, 10, 727-731.
38. W. Schilf, B. Kamienski, T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, A. Szady-Chelmieniecka, *J. Mol. Struct.* **2000**, 552, 33-37.
39. J. Sitkowski, L. Stefaniak, I. Wawer, L. Kaczmarek, G. A. Webb, *Solid State NMR* **1996**, 7, 83-84.
40. E. Kleinpeter, L. Hilfert, A. Koch, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 473-479.
41. P. Cmoch, B. Kamienski, K. Kamienski-Trela, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 480-488.
42. A. Lycka, *Dyes and Pigments* **1999**, 43, 27-32.
43. W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Stuttgart **1996**.
44. R. Boese, *Chem. Uns. Zeit.* **1989**, 23, 77-85.
45. W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* **1925**, A88, 428-434.
46. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, London **1970**.
47. A. D. Baker, D. Betteridge, *Photoelectron Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford 1972.
48. J. H. D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworth, London **1974**.
49. H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chemie* **1973**, 85, 773-792;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 734-753.



50. A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 132-138.
51. C. N. R. Rao, T. Pradeep, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 477-502.
52. R. S. Brown, R. W. Marcinko, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6500-6505.
53. K. Lüttke, W. Kowski, P. Rademacher, *J. Mol. Struct.* im Druck.
54. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127-8134.
55. U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington D. C. **1982**.
56. T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York **1985**.
57. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*, VCH, Weinheim **1990**.
58. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York **1986**.
59. E. Schrödinger, *Naturw.* **1926**, *14*, 664-673.
60. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healey, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
61. M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899-4907.
62. J. B. Foresman, ÆFrisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian, Inc., Pittsburgh **1999**.
63. M. Ernzerhof, J. P. Perdew, K. Burke, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *180*, 1-30.
64. O. Wiest, K. N. Houk, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *183*, 1-24.
65. W. Kohn, L. J. Sham, *J. Phys. Rev.* **1965**, *140A*, 1133-1141.
66. R. Stowasser, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3414-3420.
67. C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. R.* **1934**, *46*, 618-626.

68. G. Buemi, F. Zuccarello, A. Raudino, *J. Mol. Struct.* **1988**, *164*, 379-389.
69. J. Zhongtao, J. Liesegang, B. D. James, B. W. Skelton, A. H. White, *Journal of Physics & Chemistry of Solids* **1996**, *57*, 397-404.
70. V. Moliner, P. Escribano, E. Peris, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 387-392.
71. M. Lozynski, D. Rusinska-Roszak, H. G. Mack, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2899-2903.
72. S. F. Nelsen, D. H. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6452-6456.
73. S. F. Nelsen, R. T. Landis, L. H. Kiehle, T. H. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1610-1614.
74. W. S. Wadesworth, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2994-2997.
75. T. Weber, J. P. Edwards, S. E. Denmark, *Synlett* **1989**, *1*, 20-26.
76. E. Enders, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. E10/2, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart **1967**, 508-509.
77. B. Porath, R. Münzenberg, P. Heymanns, P. Rademacher, R. Boese, D. Bläser, R. Latz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1*, 1431-1440.
78. W. T. Smith, Y. C. Wen, *J. Med. Chem.* **1968**, *11*, 504-505.
79. M. Ishidate, Y. Sakurai, Y. Kuwada, *Chem. Pharm. Bull.* **1960**, *8*, 543-550.
80. P. A. Bhatia, C. D. W. Brooks, A. Basha, J. D. Ratajczyk, B. P. Gunn, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 3938-3950.
81. B. L. Mil'man, A. A. Potekhim, *Chem. Heterocycl. Comp. (Engl. Transl.)* **1973**, *7*, 902-907.
82. S. Turner, *The Design of Organic Syntheses*, Elsevier, Amsterdam **1976**.
83. A. Awadallah, K. Kowski, P. Rademacher, *J. Chem. Res.-S* **1996**, *10*, 437.
84. H. Bock, I. Göbel, C. Näther, B. Solouki, A. John, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2197-2208.

85. F. R. Benson, *The High Nitrogen Compounds*, Wiley, New York **1984**.
86. J. Seetula, K. Kalliorinne, J. Koskikallio, *J. Photochem. Photobiol.* **1988**, 43, 31-41.
87. W. C. Danen, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 823-850;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 783-910.
88. J. E. Esker, M. Newcomb, *Advan. Heterocycl. Chem.* **1993**, 58, 1-45.
89. S. F. Nelsen, *Nitrogen centred radicals*, Kap. 21, Wiley, New York **1973**.
90. M. A. Ratcliff, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3268-3274.
91. J. Hollaender, W. P. Neumann, H. Lind, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2395-2407.
92. B. G. Gowenlock, P. Pritchard Jones, D. R. Snelling,  
*Can. J. Chem.* **1963**, 41, 1911-18.
93. S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553-559.
94. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*,  
Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
95. B. Kovacevic, Z. B. Maksic, P. Rademacher, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 293, 245-250.
96. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata,  
*Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*,  
Japan Scientific Societies Press, Tokyo **1981**.
97. P. S. Engel, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 99-150.
98. W. Adam, T. Oppenländer, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 659-670;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 661-672.
99. R. Liu, Q. Dunn, K. M. Cui, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 2333-2345.
100. M. Schmittel, C. Rüchardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2750-2759.
101. K. Sugiyama, T. Oda, T. Maeshima, *Macromol. Chem.* **1982**, 183, 2445-2452.

102. F. Lübke, K.-P. Grosz, W. Hillebrand, W. Sucrow,  
*Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 227-228.
103. J. R. Roberts, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3228-3235.
104. S. F. Nelsen, R. T. I. Landis, J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 4192-4197.
105. *SIEMENS SHELXTL Ver. 5.03* **1994**.
106. J. J. P. Stewart, *MOPAC93.00*, Fujitsu Ltd., Tokyo **1993**.
107. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, Ayala P. Y., Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA **1998**.
108. R. Sustmann, W. Sicking, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1323-1330.
109. *PCMODEL for Windows Version 7.00*, Serena Software **1999**.

## Lebenslauf

**Name:** Bernd Hermann Porath  
**Geburtsdatum:** 13.Mai 1968  
**Geburtsort:** Duisburg  
**Anschrift:** Beecker Straße 256  
47166 Duisburg  
**Familienstand:** verheiratet mit Petra Porath, geb. Bauer  
1 Kind

### **Schul Ausbildung:**

August 1974 – Juni 1978 Grundschole in Duisburg-Rahm  
August 1978 – Juni 1979 Realschole Süd in Duisburg-Huckingen  
August 1979 – Juni 1984 Theodor-Heuss-Realschole in Neukirchen-Vluyn  
August 1984 – Juni 1987 Gymnasium Adolfinum in Moers,  
Abschluß: allgemeine Hochschulreife

### **Wehrdienst:**

Oktober 1987 – Dezember 1987 Grundausbildung 11./LwAusbRgt 5 in Goßlar  
Januar 1988 – Dezember 1988 Dienst 1./FlaRakBtl 36 in Bremervörde

### **Studium:**

Oktober 1988 – Januar 1997 Studium an der Universität GH Essen im  
integrierten Studiengang Chemie DII,  
Abschluß: Diplom-Chemiker  
  
Februar 1997 – April 2001 Promotion an der Universität GH Essen im  
Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. P. Rademacher